



# Rhéologie des suspensions aqueuses de noir de carbone et de fluides à seuil modèles dans leur régime solide

Elie N’Gouamba

## ► To cite this version:

Elie N’Gouamba. Rhéologie des suspensions aqueuses de noir de carbone et de fluides à seuil modèles dans leur régime solide. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Est, 2020. Français. NNT : 2020PESC1042 . tel-03211308

**HAL Id: tel-03211308**

**<https://pastel.hal.science/tel-03211308>**

Submitted on 28 Apr 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'Université Paris-Est**

École doctorale **“Science, Ingénierie et Environnement”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Élie N'GOUAMBA**

le 3 novembre 2020

---

## **Rhéologie des suspensions aqueuses de noir de carbone et de fluides à seuil modèles dans leur régime solide**

---

Devant le jury composé de :

|      |                    |                        |
|------|--------------------|------------------------|
| M.   | Guillaume OVARLEZ  | Rapporteur             |
| M.   | Thomas GIBAUD      | Rapporteur             |
| Mme. | Véronique TRAPPE   | Examineur              |
| Mme. | Catherine BARENTIN | Présidente du Jury     |
| Mme. | Julie GOYON        | Co-encadrante de thèse |
| M.   | Philippe COUSSOT   | Directeur de thèse     |

---

# Remerciements

J'aimerais ici sincèrement remercier quelques unes des personnes qui ont contribué à divers niveaux et de diverses manières au bon déroulement de cette thèse. Cette liste n'est pas exhaustive, mais afin de ne pas trop tirer en longueur, un certain degré de concision s'impose.

Tout d'abord un très grand merci à mon directeur de thèse Philippe Coussot alias « Le Professeur ». J'aurais tellement à dire sur Philippe qui a été un « génialissime » directeur de thèse tout au long de cette aventure, et ce bien au-delà de ce que j'aurai espéré. Mais afin de faire preuve de sobriété et de réserver tout le reste pour mes mémoires (rires), je veux juste ici encore te dire merci pour ta disponibilité légendaire, ta rigueur scientifique, tes exigences parfois harassantes mais définitivement à propos et toujours afin de me tirer vers le haut ainsi que la bonne dose d'humour à la Philippe. Je te remercie pour la confiance accordée en me donnant la possibilité de travailler sur un sujet expérimental et pour toutes les connaissances et subtilités que tu as su me transmettre concernant « l'art » de la rhéologie. Dans la même veine, je remercie également Julie Goyon mon encadrante de thèse. J'ai énormément apprécié travailler avec toi Julie, merci beaucoup pour ta gentillesse, ta patience et ta pédagogie pour initier l'apprenti expérimentateur que j'étais en arrivant à Navier, à ta rigueur d'expérimentatrice chevronnée en physico-chimie. Merci aussi pour ton amitié, pour la motivation des troupes lors des courses le midi et pour cette promptitude à prendre des nouvelles pendant le confinement, ou quand malade j'étais. C'était réellement encourageant. Je remercie également Laurent Tocquer alias « Monsieur l'artiste » de m'avoir aidé à prendre en main le rhéomètre, et d'avoir été mon partenaire lors de nos expériences de rhéométrie en duo. Merci aussi pour ton amitié et ta bonne humeur, c'était vraiment chouette de t'avoir au laboratoire.

Je tiens à remercier mes rapporteurs Thomas Gibaud et Guillaume Ovarlez, de ce qu'ils ont accepté de lire ce manuscrit et d'évaluer mon travail ainsi que mes examinatrices Véronique Trappe et Catherine Barentin. J'ai beaucoup apprécié la qualité de nos échanges, vos remarques, suggestions et critiques pertinentes qui ont enrichi ce manuscrit. À Guillaume qui a été aussi un de mes encadrants de stage lors de mon projet de fin d'étude et qui m'a encouragé à poursuivre en thèse alors que je n'y songeais pas le moins du monde, un très grand merci en particulier ! Steven et toi aviez été comme je le dis souvent les meilleurs encadrants de stage que je n'aurais jamais pu avoir. Merci donc d'avoir semé cette idée « loufoque » de continuer en thèse, une idée qui a bien germé depuis et aujourd'hui a produit son fruit.

Je suis très reconnaissant envers l'ensemble des chercheurs permanents du laboratoire Navier toujours prêt à aider, avec des conseils et suggestions souvent à propos et le tout dans la bonne humeur : Olivier Pitois, Abdoulaye Fall, Florence Rouyer,



---

Xavier Chateau, Yacine Khidas, Benjamin Maillet, François Chevoir, Jean-Noël Roux. On ne remerciera jamais assez l'équipe technique qui fait un travail remarquable, en particulier dans mon cas avec la fabrication de certaines géométries de mesure pour le rhéomètre. Merci beaucoup donc à David Hautemayou et à Cédric Mezière, pour leur promptitude et leur grande sympathie. Merci également à Virginia Frey, Ninon Lambre, Sandrine Coquerel et Delhia Adelise de m'avoir aider à surmonter les affres de l'administration.

Aux postdoctorants, aux doctorants et aux stagiaires que j'ai rencontré aux laboratoires Navier, j'aimerais également dire un grand merci pour tout. D'abord aux plus anciens qui m'ont si trop bien accueillis au point que leur départ m'a laissé nostalgique et dépressif : Marie, Xiao alias « le xifu », Meng, Blandine alias « captain » ou « l'étoile filante », Oumar, Aymeric et Lhassan. La seconde vague tout aussi sympathique : Francesco alias « Il Portiere », Thibault, Gaetan, Nidal, Asmaa, Alexandros et mon très excellent ami Diogo le rhéologue merci de m'avoir aider à pratiquer mon anglais et pour nos discussions philosophiques autour de la rhéologie. Et enfin les plus récents, Vierajitha Srikanthan (toujours content) ma co-bureau toujours si généreuse, Florian toujours si rempli de Flow et aimable merci beaucoup pour ta grande bonté envers moi un nombre incalculable de fois, Leila alias « l'agent Rostom 009 » mon ancien co-bureau et la dame aux milles et une vie, Elisa Julien (tu viens ?) pour ton cœur sur la main, Anatole Geffrault (le plus zen) l'étoile montante du running au laboratoire, Janine Deou (t'es où ?) celle qui comprend mes délires africains, Yasemin Keskin (il y'a quelqu'un ?) toujours si adorable, Wenqiang mon second « xifu » toujours si avide de savoir, Julia (toujours partante pour un pot) pour sa gentillesse, Badreddine pour nos discussions sur les questions existentielles de l'Afrique et l'humanité, Nabil (le plus ancien de tous les nouveaux) qui assurera la relève.

Merci aussi à mes stagiaires avec qui j'ai énormément eu plaisir à travailler. Á Myriam alias Dame Essadik pour sa grande implication et sa résilience. Á Jovialy alias le mathématicien que j'ai co-encadré avec Anatole pour son sérieux et sa motivation.

Je suis aussi profondément reconnaissant envers tous mes amis en dehors du laboratoire qui m'ont toujours soutenu, encouragé, pour eux je glisse ces quelques lignes, ils sauront se reconnaître : Mme Maury et Mme Chantal (les drôles de dames) qui ont toujours été si aimables et bienveillantes avec moi, recevez toute ma profonde gratitude, mon oncle Narcisse toujours prêt à aider, à papa Roland et papa Zola pour l'accueil en France, à mes amis du Groupe Biblique Universitaire, à mes amis de mon groupe de maison du mercredi soir, le groupe de prière d'Orsay du mardi soir toujours là pour moi depuis mon arrivée en France, mes très chers amis de l'N7 et ceux du lycée au CPRED avec qui nous formions une vraie famille.

Enfin je ne saurai terminer en exprimant ma profonde gratitude à ma grande famille que j'aime beaucoup et à qui je dédie cette thèse. Elle qui m'a toujours supporté malgré mes absences et mon silence pendant ces travaux de thèse. Merci à mon père Elie de m'avoir soutenu et de s'être toujours investi corps et âme pour la réussite de mes études, merci à ma mère Nadège, à maman Yves, à maman Neully, à mes frères et sœurs : Ya Aset, Ya Joël, Ya Séréna, Ya Roxane, Ya Jérémy, Ya Jean-Elie, Ya Reine-Angélica et Ya Jasmine.

# Table des matières

|                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Introduction</b>                                                                                                        | <b>1</b>   |
| <b>1 État de l'art</b>                                                                                                     | <b>5</b>   |
| 1.1 Notions générales de Rhéologie . . . . .                                                                               | 6          |
| 1.2 Introduction à la rhéométrie . . . . .                                                                                 | 12         |
| 1.3 Le noir de carbone (CB) . . . . .                                                                                      | 20         |
| 1.4 Fluides à seuil : des solides amorphes . . . . .                                                                       | 33         |
| 1.5 Plan de la thèse . . . . .                                                                                             | 40         |
| <b>2 Matériaux et méthodes</b>                                                                                             | <b>51</b>  |
| 2.1 Matériaux . . . . .                                                                                                    | 51         |
| 2.2 Techniques de caractérisation du noir de carbone . . . . .                                                             | 57         |
| 2.3 Rhéométrie « classique » . . . . .                                                                                     | 61         |
| 2.4 Rhéométrie locale par IRM . . . . .                                                                                    | 63         |
| <b>3 Comportement élastoplastique des fluides à seuil modèles</b>                                                          | <b>71</b>  |
| 3.1 Propriétés élastiques sous déformation . . . . .                                                                       | 72         |
| 3.2 Mesures des déformations élastiques et plastiques . . . . .                                                            | 83         |
| 3.3 Modélisation du comportement élastoplastique dans le régime solide . .                                                 | 87         |
| 3.4 Conclusion . . . . .                                                                                                   | 93         |
| <b>4 Rhéologie des suspensions aqueuses de noir de carbone</b>                                                             | <b>97</b>  |
| 4.1 Comportement aux larges déformations : régime liquide . . . . .                                                        | 98         |
| 4.2 Comportement aux petites déformations : régime solide . . . . .                                                        | 105        |
| 4.3 Comportement lors de la transition des faibles aux larges déformations :<br>régime solide . . . . .                    | 107        |
| 4.4 Discussion sur la rigidification induit par la déformation de la structure<br>des suspensions aqueuses de CB . . . . . | 115        |
| 4.5 Conclusion . . . . .                                                                                                   | 121        |
| <b>5 Dispersion de billes de verre dans les suspensions de CB et apport des travaux<br/>de thèse à l'ANR VSL</b>           | <b>125</b> |
| 5.1 Impact des billes de verre dans les suspensions de CB . . . . .                                                        | 126        |
| 5.2 Implication des résultats sur le CB pour les batteries à flux de circulation<br>redox de vanadium . . . . .            | 137        |
| <b>6 Rhéologie des suspensions aqueuses des gomm arabique et de xanthane</b>                                               | <b>141</b> |
| 6.1 Introduction . . . . .                                                                                                 | 142        |
| 6.2 Propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de gomme arabique .                                                   | 144        |

|                                                |                                                                                                             |            |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3                                            | Mesures de seuil et des propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de gomme de xanthane . . . . .     | 149        |
| 6.4                                            | Mesures des propriétés viscoélastiques des suspensions aqueuses de gomme de xanthane . . . . .              | 157        |
| 6.5                                            | Impact de la physico-chimie sur les propriétés d'écoulement et viscoélastiques . . . . .                    | 159        |
| 6.6                                            | Conclusion . . . . .                                                                                        | 168        |
| <b>Conclusion et perspectives</b>              |                                                                                                             | <b>173</b> |
| <b>A Données complémentaires du chapitre 3</b> |                                                                                                             | <b>177</b> |
| A.1                                            | Courbes de fluages et récupération des fluides à seuil modèles . . . . .                                    | 177        |
| <b>B Données complémentaires du chapitre 4</b> |                                                                                                             | <b>179</b> |
| B.1                                            | Expériences de superposition sur le CB : géométrie Couette VS Plan-plan                                     | 179        |
| B.2                                            | Courbes d'écoulements stationnaires pour différentes fractions volumiques de CB et temps de repos . . . . . | 180        |
| B.3                                            | Balayage en déformation pour des suspensions de CB à différentes fractions volumiques . . . . .             | 181        |
| B.4                                            | Courbes fluage et récupération sur une suspension de CB . . . . .                                           | 181        |
| B.5                                            | Expériences de superposition pour des suspensions de CB à différentes fractions volumiques . . . . .        | 182        |
| B.6                                            | Test de balayage en fréquence sur une suspension de CB . . . . .                                            | 185        |
| <b>C Données complémentaires du chapitre 5</b> |                                                                                                             | <b>187</b> |
| C.1                                            | Structuration sous déformation des suspensions de KB600 . . . . .                                           | 187        |
| C.2                                            | Rampes en contraintes sur suspension de CB avec et sans billes . . . . .                                    | 188        |
| C.3                                            | Mesures de modules élastiques adimensionnés dans une suspension de CB                                       | 189        |
| <b>D Données complémentaires du chapitre 6</b> |                                                                                                             | <b>191</b> |
| D.1                                            | Indépendance des propriétés d'écoulement de la GX pour des grandes concentrations en sel. . . . .           | 191        |
| D.2                                            | Impact de l'histoire en température sur des propriétés d'écoulement de la GX pour $\phi_m = 4\%$ . . . . .  | 192        |
| D.3                                            | Disparition de la rhéopexie d'une suspension de GX $\phi_m = 4\%$ avec la température . . . . .             | 192        |

# Introduction

L’hyper-industrialisation et l’augmentation de la démographie mondiale accentuent de manière vertigineuse les besoins énergétiques mondiaux. L’Agence d’Information sur l’Énergie américaine (EIA) estimait une augmentation de 48% au cours de la période 2012-2040 de ceux-ci. La production énergétique mondiale repose largement ( $\approx 80\%$  en 2016) sur les énergies fossiles (hydrocarbures). Ces dernières sont non renouvelables, c’est à dire limitées et sujet à épuisement. D’ailleurs les prédictions les plus pessimistes estiment un épuisement de ces ressources dans moins d’un siècle. D’autre part elles sont polluantes avec un impact considérable sur le réchauffement climatique dû entre autres au rejet de gaz à effet de serre durant leurs combustions. Ces considérations économiques et environnementales se traduisent par la transition énergétique entamée ces dernières décennies vers des énergies alternatives plus propres et renouvelables telles que l’éolien ou le solaire. Cependant ces énergies renouvelables sont souvent également intermittentes, autrement dit elles ne sont pas accessibles en continu dans leur forme primaire et leur accessibilité ne peut être contrôlée car dépendant de facteurs naturels notamment météorologiques.

Afin de palier cette intermittence des énergies renouvelables, des efforts considérables sont mis en œuvres pour le développement de systèmes de stockage énergétique à grande échelle. C’est dans ce cadre par exemple que dans les années 1980 un nouveau type de batteries électrochimiques : les batteries à flux de circulation redox de vanadium (VRFB<sup>1</sup>) ont été développées par Skyllas-Kazacos et ses collaborateurs [1]. Les VRFB sont des batteries dans lesquelles les couples oxydo-réduction utilisés sont différents états d’oxydation du vanadium complètement dissous dans des électrolytes liquides et circulant dans le réacteur de la batterie muni d’électrodes inertes (Figure 1). Ainsi la capacité de stockage énergétique dépend de la taille des réservoirs d’électrolyte et la densité énergétique de la batterie dépend uniquement de la concentration en vanadium. De plus, le fait que dans les batteries à flux les électrodes servent uniquement de collecteur favorise une longue durée de vie (une cyclabilité supérieure à 10000). Cependant les ions vanadium bien que stables en milieu acide ( $\text{pH} < 2$ ) sont assez peu solubles ( $C_{\text{max}} \approx 2 \text{ mol/L}$ ). Ceci limite la densité énergétique des VRFB ( $\approx 40 \text{ Wh/l}$ ), mais aussi la densité de courant ( $\approx 20 \text{ mA/cm}^2$ ), donc la puissance. À titre de comparaison les batteries Lithium-ion ont une densité énergétique pouvant atteindre  $500 \text{ Wh/l}$  et une densité de courant  $200 \text{ mA/cm}^2$ , toutefois elles restent inadaptées pour des utilisations à grande échelle (faible capacité de stockage et durée de vie très limitée, avec une cyclabilité  $< 2000$ ) [2].

Cette thèse s’inscrit dans le contexte plus large d’un projet soutenu par l’Agence Nationale de la Recherche (ANR), et regroupant différents partenaires académiques,

---

1. Sigle anglais pour Vanadium Redox Flow Battery

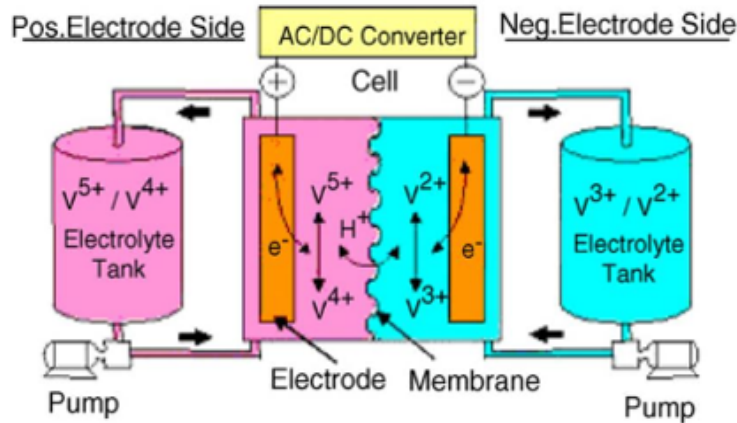


FIGURE 1 – Schéma d'une batterie à flux de circulation redox vanadium.

dont le principal but est l'augmentation des capacités de stockage énergétique dans les VRFB ainsi que leur puissance. L'idée novatrice pour y parvenir consiste à utiliser des électrolytes de vanadium solide-liquide, plus précisément d'ajouter aux ions vanadium dissous (2 mol/L) des cristaux de sel de vanadium, afin d'atteindre des concentrations totales en vanadium d'environ 10 mol/L et donc d'augmenter considérablement la capacité de stockage énergétique. En effet, pendant la conversion du vanadium déjà dissous, l'équilibre de dissolution des espèces solides serait *a priori* déplacé, ce qui permettrait donc de dissoudre au fur et à mesure les cristaux et d'alimenter en matière dissoute la solution. De plus, les électrolytes seront chargés en nanoparticules conductrices de noir de carbone afin d'étendre la surface des électrodes au sein de l'électrolyte grâce à une éventuelle percolation des nanoparticules et ainsi rendre l'électrolyte plus conducteur. En augmentant ainsi la surface de réaction des électrodes, au moyen des « électrodes liquides » (suspensions de nanoparticules) on augmenterait donc la surface de réaction, et par conséquent la densité de courant. Cette stratégie des électrodes liquides a été suggérée par les travaux pionniers et prometteurs de Chiang et al. [3][4], et plus récemment repris dans une thèse sur des batteries à flux de circulation aux matériaux d'intercalation du lithium par Hélène Parant [2].

Cependant, de telles modifications dans la composition de la solution électrolytique risquent d'engendrer une modification de son comportement et de sa manière de s'écouler (présence de cristaux et de nanoparticules en concentration pouvant être importante), ce qui peut nécessiter une formulation adéquate et/ou un redimensionnement des cellules de la batterie pour un écoulement optimal. Il est connu que l'ajout, même en faible quantité, de particules colloïdales dans un liquide peut induire des changements drastiques comme le passage d'un fluide s'écoulant simplement comme de l'eau ou de l'huile à celui d'une pâte nécessitant des efforts importants pour s'écouler. De plus, ces effets dépendent des conditions physico-chimiques (température, concentration en ions,...). Considérons par exemple la matrice de noir de carbone de notre suspension électrolytique. Celle-ci doit d'abord être peu visqueuse pour pouvoir s'écouler facilement sans induire des pertes de charge élevées au niveau des pompes. Cependant, la viscosité doit aussi être suffisamment élevée pour éviter la sédimentation de grains de vanadium et la concentration en noir de carbone doit être suffisamment importante pour assurer la percolation et donc une bonne conductivité électrique. On constate ainsi que la formulation de tels systèmes nécessite un bon compromis entre les différentes caractéristiques recherchées.

L'objectif de cette thèse est de décrire et de comprendre le comportement rhéologique de la solution électrolytique pour différentes formulations. Afin de découpler l'impact des différents éléments, nous nous intéressons dans un premier temps aux suspensions aqueuses de noir de carbone, le constituant de base de notre support électrolytique. Pour les dispersions de noir de carbone dans de l'huile ou dans des solvants organiques, plusieurs études ont été réalisées et des comportements très singuliers ont été observés [6] [7]. En revanche, en milieu aqueux il n'existe quasiment pas (une seule à notre connaissance [5]) d'étude complète du comportement des suspensions de noir de carbone, du fait de l'hydrophobicité des particules de noir de carbone, complexifiant la préparation de suspensions aqueuses. Ensuite, nous examinerons l'impact des grains de vanadium sur les suspensions de noir de carbone en utilisant des systèmes modèles (bille de verre) afin d'éviter de travailler dans des conditions extrêmes (forte acidité  $\text{pH} \leq 2$ ) et non contrôlables (variation permanente de la nature, de la forme et de la fraction volumique des cristaux en suspension). Enfin au cours de ces travaux nous avons remarqué la nécessité d'étudier un peu plus en profondeur le comportement solide des fluides à seuil et la rhéologie en écoulement de deux hydrocolloïdes.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante : dans le chapitre 1, nous rappelons dans un premier temps des notions de rhéologie, puis nous passons en revue l'état des connaissances actuelles sur les suspensions colloïdales en particulier et les fluides à seuil en général. Le chapitre 2 décrit les différents matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation et de mesure utilisées. Le chapitre 3 présente des résultats de l'étude rhéologique du régime solide de fluides à seuil modèles à l'aide d'approches originales. Nous nous consacrons ensuite dans le chapitre 4 au cas plus complexe des suspensions aqueuses de noir de carbone avec une étude complète de leurs régimes solide et liquide sous différentes conditions physico-chimiques. Puis dans le chapitre 5, nous nous focalisons sur le comportement des suspensions aqueuses de noir de carbone en présence des billes de verre, afin de mimer l'impact des grains de vanadium dans la solution électrolytique réelle. Finalement dans le chapitre 6 nous détaillons le comportement en écoulement des suspensions aqueuses de gomme arabique, un hydrocolloïde que nous utilisons pour contourner l'hydrophobicité du noir de carbone, et précisons par la même occasion le comportement en écoulement des suspensions aqueuses de gomme de xanthane un autre hydrocolloïde.

## Bibliographie

- [1] M. Rychcik and M. Skyllas-Kazacos. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 22(1) :59–67, 1988. 1
- [2] Hélène Parant. *Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux : étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2017. 1, 2
- [3] Zheng Li, Kyle C Smith, Yajie Dong, Nir Baram, Frank Y Fan, Jing Xie, Pimpa Limthongkul, W Craig Carter, and Yet-ming Chiang. Aqueous semi-solid flow cell : demonstration and analysis. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2 :15833–15839, 2013. 2
- [4] Frank Y Fan, William H Woodford, Zheng Li, Nir Baram, Kyle C Smith, Ahmed Helal, Gareth H Mckinley, W Craig Carter, and Yet-ming Chiang. Polysulfide Flow

- Batteries Enabled by Percolating Nanoscale Conductor Networks. *Nano Letters*, 14 :2210–2218, 2014. 2
- [5] H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J. M. Tarascon, P. Poulin, and A. Colin. Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications : Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles. *Carbon*, 119 :10–20, 2017. 3
- [6] Chinedum O. Osuji, Chanjoong Kim, and David A. Weitz. Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(6) :8–11, 2008. 3
- [7] Guillaume Ovarlez, Laurent Tocquer, François Bertrand, and Philippe Coussot. Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions. *Soft Matter*, 9(23) :5540–5549, 2013. 3

# Chapitre 1

## État de l’art

### Sommaire

---

|            |                                                                |           |
|------------|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Notions générales de Rhéologie . . . . .</b>                | <b>6</b>  |
| 1.1.1      | Loi de comportement . . . . .                                  | 6         |
| 1.1.2      | Le cisaillement simple . . . . .                               | 7         |
| 1.1.3      | Différents types de matériaux . . . . .                        | 8         |
| 1.1.3.1    | Solide élastique linéaire . . . . .                            | 8         |
| 1.1.3.2    | Fluide newtonien . . . . .                                     | 8         |
| 1.1.3.3    | Matériaux plastiques . . . . .                                 | 9         |
| 1.1.3.4    | Matériaux élastoviscoplastiques . . . . .                      | 9         |
| 1.1.3.5    | Modèle de Kelvin-Voigt . . . . .                               | 10        |
| 1.1.3.6    | Modèle de Maxwell . . . . .                                    | 10        |
| 1.1.3.7    | Fluides non newtoniens . . . . .                               | 10        |
| 1.1.3.8    | Matériaux thixotropes . . . . .                                | 12        |
| <b>1.2</b> | <b>Introduction à la rhéométrie . . . . .</b>                  | <b>12</b> |
| 1.2.1      | Écoulements continus . . . . .                                 | 12        |
| 1.2.2      | Expériences oscillatoires . . . . .                            | 13        |
| 1.2.3      | Différentes géométries . . . . .                               | 14        |
| 1.2.3.1    | Cellule de Couette . . . . .                                   | 14        |
| 1.2.3.2    | Cellule plan-plan . . . . .                                    | 15        |
| 1.2.3.3    | Cellule cône-Plan . . . . .                                    | 16        |
| 1.2.4      | Quelques artefacts et limitations de la rhéométrie classique . | 17        |
| 1.2.4.1    | Instabilités inertiels et inertie . . . . .                    | 17        |
| 1.2.4.2    | Glissement . . . . .                                           | 18        |
| 1.2.4.3    | Écoulement hétérogène et bandes de cisaillement . .            | 18        |
| 1.2.5      | Rhéométrie locale . . . . .                                    | 19        |
| <b>1.3</b> | <b>Le noir de carbone (CB) . . . . .</b>                       | <b>20</b> |
| 1.3.1      | Présentation générale . . . . .                                | 20        |
| 1.3.2      | Interactions colloïdales dans le cadre de la théorie DLVO . .  | 22        |
| 1.3.2.1    | Potentiel de Van der Waals . . . . .                           | 22        |
| 1.3.2.2    | Potentiel électrostatique . . . . .                            | 23        |
| 1.3.2.3    | Potentiel DLVO . . . . .                                       | 25        |
| 1.3.3      | Limites de la théorie DLVO . . . . .                           | 26        |
| 1.3.4      | Suspensions ou gels de CB . . . . .                            | 27        |



|            |                                                                                                             |           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.3.4.1    | Régime dilué . . . . .                                                                                      | 27        |
| 1.3.4.2    | Régime non dilué . . . . .                                                                                  | 28        |
| 1.3.4.3    | Rhéopaisissement des dispersions de CB dans de l'huile minérale . . . . .                                   | 28        |
| 1.3.4.4    | Rhéopexie des dispersions de CB dans de l'huile minérale . . . . .                                          | 29        |
| 1.3.4.5    | Le cisaillement induit la formation de structures suivant la vorticité dans les suspensions de CB . . . . . | 31        |
| 1.3.4.6    | Transition solide-liquide des suspensions de CB : Fluidification . . . . .                                  | 31        |
| <b>1.4</b> | <b>Fluides à seuil : des solides amorphes . . . . .</b>                                                     | <b>33</b> |
| 1.4.1      | Régime liquide : comportements et phénomènes génériques . . . . .                                           | 34        |
| 1.4.2      | Régime solide : absence d'investigations expérimentales . . . . .                                           | 35        |
| 1.4.3      | Physique des  v nements élastoplastiques dans les solides amorphes . . . . .                                | 37        |
| <b>1.5</b> | <b>Plan de la thèse . . . . .</b>                                                                           | <b>40</b> |

## 1.1 Notions générales de Rhéologie

En physique, la branche qui s'intéresse à l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière est désignée par le mot rhéologie ( tymologiquement du grec rh o : couler et logos :  tude). Ce mot à été proposé par E. C. Bingham au début du XX<sup>e</sup> siècle. La rhéométrie, désigne donc la mesure des propriétés rhéologiques des matériaux, *i.e.* les relations entre les contraintes appliquées au matériau et les déformations résultantes ou vice versa [1], au repos ou en écoulement.

### 1.1.1 Loi de comportement

Afin de décrire le comportement des matériaux on se place dans le cadre de la mécanique des milieux continus. On peut ainsi en tout point du matériau décrire l'état de contrainte défini par le tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}} \quad (1.1)$$

Le tenseur des contraintes est décomposé ici en deux parties : une partie sphérique  $-p\underline{\underline{\delta}}$  où  $p = -\frac{1}{3}tr(\underline{\underline{\sigma}})$  est la pression hydrostatique,  $\underline{\underline{\delta}}$  le tenseur identité et une partie déviatorique  $\underline{\underline{\tau}}$ .

Si nous considérons maintenant la déformation du matériau, on peut définir en tout point de celui ci le tenseur des déformations  $\underline{\underline{\epsilon}}$  associé aux déplacements relatifs au sein du matériau et le tenseur des taux de déformation  $\underline{\underline{d}}$  associé aux gradients de vitesse de déplacement. Ils s'écrivent :

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2}(\nabla \underline{u} + {}^t \nabla \underline{u}) \quad (1.2)$$

avec  $\underline{u}$  le champ de déplacement,

$$\underline{\underline{d}} = \frac{1}{2}(\nabla \underline{v} + {}^t \nabla \underline{v}) \quad (1.3)$$

avec  $\underline{v}$  le champ de vitesse. Dans l'hypothèse des petites perturbations *i.e.* des faibles déplacements, on a :  $\underline{d} \approx \underline{\dot{\epsilon}}$ .

Décrire le comportement d'un matériau consiste donc à trouver sa loi de comportement, c'est-à-dire la relation liant la partie déviatorique du tenseur des contraintes  $\underline{\tau}$  au tenseur de déformation  $\underline{\epsilon}$  ou des taux de déformation  $\underline{d}$ . Plus généralement  $\underline{\tau}$  est donné en fonction de l'histoire des déformations et on se contente souvent de  $\underline{\tau} = f(\underline{\epsilon})$  dans le régime solide et  $\underline{\tau} = f(\underline{d})$  dans le régime liquide.

### 1.1.2 Le cisaillement simple

Les descriptions moyennées utilisées dans les expériences de rhéométrie standards pour mesurer directement les variables, à l'aide de mesures macroscopiques, nécessitent que les écoulements générés soient suffisamment simples pour que la loi de comportement dépende du moins de variables possibles. Un exemple d'écoulement simple utilisé couramment en rhéométrie est le cisaillement simple.

Une expérience de cisaillement simple consiste à placer un échantillon entre deux plans parallèles, l'un immobile et l'autre animé d'une vitesse  $V$  par application d'une force  $F$  (Figure 1.1). Les différentes couches du matériau glissent alors entre elles à des vitesses variant continuellement avec le profil de vitesse suivant :  $\underline{v} = \dot{\gamma}y\underline{e}_x$ . On admet pour cela que la condition d'adhérence aux parois est bien vérifiée et que la surface  $S$  des plaques est infinie devant la hauteur  $e$  les séparant de sorte que l'écoulement a lieu uniquement dans la direction  $\underline{e}_x$ . On peut définir la contrainte appliquée au matériau  $\tau = F/S$ , la déformation du matériau  $\gamma = \delta/e$  (où  $\delta$  est le déplacement de la plaque) et le gradient de vitesse  $\dot{\gamma} = V/e$  qui sont homogènes dans tout le volume du matériau.

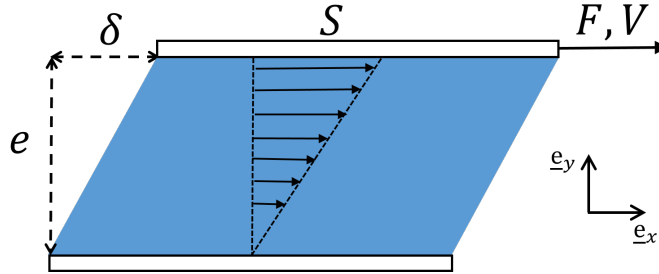


FIGURE 1.1 – Cisaillement simple entre deux plans parallèles de surface  $S$  séparés par la hauteur  $e$ . Le plan supérieur se déplace de  $\delta$ , à la vitesse  $V$  par application de la force  $F$ .

Dans cette configuration d'écoulement, les composantes non nulles du tenseur des taux de déformation  $\underline{d}$  sont uniquement les composantes de cisaillement  $d_{xy}$  et  $d_{yx}$  qui sont égales en raison de la symétrie du tenseur. Le gradient de vitesse s'écrit en fonction des composantes du tenseur des déformations comme suit :

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{e} = \frac{dv_{xy}}{dy} = 2d_{xy}. \quad (1.4)$$

Le même raisonnement aboutit aux mêmes résultats pour la déformation  $\gamma$  et le tenseur des déformations  $\underline{\epsilon}$  dans le cadre des petites perturbations. Pour le tenseur déviatorique des contraintes  $\underline{\tau}$  la seule composante de cisaillement non nulle est  $\tau_{xy}$ . La détermination de la loi de comportement du matériau, dans une approche simplifiée se fait donc en cherchant une relation scalaire du type  $\tau_{xy} = f(\dot{\gamma})$  ou  $\tau_{xy} = f(\gamma)$ . Pour des raisons de commodité, nous notons dans la suite  $\tau_{xy}$  simplement  $\tau$ . Il convient de noter ici, que bien que la trace de  $\underline{\tau}$  soit nulle, ses composantes normales (diagonales) ne le

sont pas nécessairement. Et donc il est aussi possible *a priori*, de rechercher des lois de comportement reliant les composantes normales où plus précisément la différence des contraintes normales au gradient de vitesse [2].

### 1.1.3 Différents types de matériaux

#### 1.1.3.1 Solide élastique linéaire

L'expérience de cisaillement simple permet de distinguer deux comportements limites. Si on considère un solide élastique linéaire isotrope sa loi de comportement s'écrit :

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1+\nu}{E} \underline{\underline{\tau}} - \frac{\nu}{E} \text{Tr}(\underline{\underline{\tau}}) \underline{\underline{\delta}} \quad (1.5)$$

où  $E$  représente le module de Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson valant  $1/2$  pour un matériau incompressible. Dans le cas du cisaillement simple la contrainte s'écrit alors :

$$\tau = G\gamma \quad (1.6)$$

où  $G$  représente le module de cisaillement et vaut  $G = E/3$ .

En réalité, la loi de comportement linéaire de l'équation 1.5 n'est valable qu'aux faibles déformations ( $\gamma \ll 1$ ) pour un solide quelconque. Lorsque le matériau est soumis à une déformation dans ce régime élastique, le matériau emmagasine l'énergie et la restitue entièrement dès que la déformation est relâchée en retournant dans son état initial (réversibilité). Un ressort de raideur  $G$  est utilisé pour modéliser le comportement d'un solide élastique (Figure 1.2).

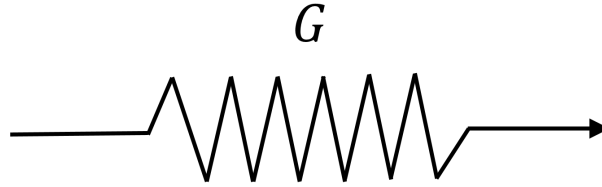


FIGURE 1.2 – Ressort de raideur  $G$ .

#### 1.1.3.2 Fluide newtonien

Le second cas limite correspond au fluide newtonien. La loi de comportement pour un fluide newtonien isotrope s'écrit :

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\eta \underline{\underline{d}} - \frac{2}{3} \text{Tr}(\underline{\underline{d}}) \underline{\underline{\delta}} \quad (1.7)$$

où  $\eta$  représente la viscosité de cisaillement qui est donc constante quelle que soit la contrainte ou le gradient de vitesse. Elle est une propriété du matériau caractérisant sa résistance à l'écoulement. Pour un fluide newtonien incompressible, le second terme est nul car la divergence de la vitesse qui correspond à la trace du tenseur des taux de déformation est nulle. Dans le cas d'un cisaillement simple, la contrainte d'un fluide newtonien incompressible s'écrit finalement :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.8)$$

Le fluide newtonien dissipe toute l'énergie pendant la sollicitation et est modélisé par un piston de coefficient d'amortissement  $\eta$ , la viscosité (Figure 1.3).

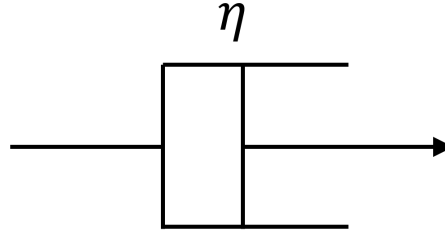


FIGURE 1.3 – Piston de coefficient d'amortissement  $\eta$ .

### 1.1.3.3 Matériaux plastiques

Les matériaux plastiques sont des matériaux pour lesquels il existe un seuil de contrainte (équation 1.9) appelé seuil de plasticité ( $\sigma$ ) à partir duquel le matériau se déforme arbitrairement sans se rompre (contrairement au matériau fragile), mais une fois que la contrainte est relâchée la déformation subsiste de manière permanente.

$$\begin{cases} \gamma = 0 & \text{si } \tau < \sigma \\ \gamma \neq 0 & \text{si } \tau \geq \sigma \end{cases} \quad (1.9)$$

La déformation subsistante est appelée déformation plastique ou résiduelle (irréversibilité). La plasticité est généralement attribuée à des déplacements de défauts (dislocations) dans les solides cristallins ou plus généralement à des réarrangements des constituants du matériau à l'échelle microscopique ou mésoscopique. Le solide rigide parfaitement plastique est modélisé par un patin frottant (Figure 1.4).

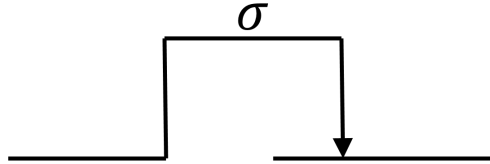


FIGURE 1.4 – Patin frottant de seuil de plasticité  $\sigma$ .

### 1.1.3.4 Matériaux élastoviscoplastiques

La plupart des matériaux réels présentent des comportements complexes qui sont une association des différents comportements de base précédents (solide élastique parfait (ressort), fluide newtonien (piston) et solide rigide parfaitement plastique (patin)). Ainsi on parle de matériau viscoélastique, élastoplastique, viscosplastique ou élastoviscoplastique pour nommer les matériaux dont le comportement peut être décrit par des modèles phénoménologiques résultant de la combinaison de ces différents comportements élémentaires [3]. Ces matériaux en fonction de l'échelle des temps des sollicitations, qui est elle même liée à une microstructure *a priori* complexe, vont se comporter tantôt comme des solides tantôt comme des fluides [4]. Afin d'illustrer nos propos on présente deux modèles viscoélastiques relativement simples et classiques : le modèle de Kelvin-Voigt pour décrire un comportement viscoélastique type solide et celui de Maxwell pour un comportement viscoélastique type liquide.

### 1.1.3.5 Modèle de Kelvin-Voigt

Dans le modèle de Kelvin-Voigt, le comportement du solide est décrit par l'association d'un solide élastique parfait (ressort de raideur  $G$ ) en parallèle avec un fluide newtonien (piston de coefficient d'amortissement  $\eta$ ). La contrainte totale appliquée lors d'un cisaillement simple est la somme des contraintes appliquées au ressort et au piston :

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}. \quad (1.10)$$

Dans ce cas la déformation résultante pour un matériau initialement au repos et soumis à une contrainte constante  $\tau_0$ , s'écrit :

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{G}{\eta}t\right) \right] \quad (1.11)$$

avec un temps caractéristique  $\lambda = \eta/G$  tel qu'aux temps courts ( $t < \lambda$ ) on a  $\gamma(t) \approx (\tau_0/\eta)t$ , ce qui correspond à un comportement de fluide newtonien. En revanche aux temps longs on a  $\gamma(t \rightarrow \infty) = \tau_0/G$ , autrement dit le matériau tend vers une déformation finie et se comporte comme un solide.

### 1.1.3.6 Modèle de Maxwell

Dans le modèle de Maxwell, le comportement du liquide est décrit par l'association d'un solide élastique parfait (ressort de raideur  $G$ ) cette fois en série avec un fluide newtonien (piston de coefficient d'amortissement  $\eta$ ). Dans ce cas, la déformation totale appliquée  $\gamma$  lors d'un cisaillement simple est la somme des déformations appliquées au ressort ( $\gamma_{el} = \tau/G$ ) et au piston dont ici la dérivée temporelle s'écrit ( $\dot{\gamma} = \tau/\eta$ ). En prenant la dérivée temporelle de la déformation totale, la loi de comportement résultante s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta}. \quad (1.12)$$

Dans ce cas la déformation résultante pour un matériau initialement au repos et soumis à un gradient de vitesse  $\dot{\gamma}_0$  s'écrit :

$$\tau = \dot{\gamma}_0 \eta \left[ 1 - \exp\left(-\frac{G}{\eta}t\right) \right] \quad (1.13)$$

avec un temps caractéristique  $\lambda = \eta/G$  tel qu'aux temps courts ( $t < \lambda$ ) on a  $\tau(t) \approx \dot{\gamma}_0 G t = G\gamma$ , ce qui correspond à un comportement de solide élastique. En revanche aux temps longs on a  $\tau(t \rightarrow \infty) = \eta\dot{\gamma}_0$ , autrement dit le matériau se déforme de manière infinie et s'écoule comme un fluide newtonien.

### 1.1.3.7 Fluides non newtoniens

De façon à décrire le comportement des matériaux dont la viscosité varie en fonction de la sollicitation appliquée, on définit une viscosité dite apparente qui est tout simplement le rapport entre la contrainte appliquée et le gradient de vitesse résultant ( $\eta_{app} = \tau/\dot{\gamma}$ ). On distingue ainsi :

- Les fluides rhéofluidifiants (solution de polymères,...) pour lesquels la viscosité apparente diminue avec le gradient de vitesse, c'est à dire que le matériau s'écoule d'autant plus facilement que la sollicitation est grande. Leur loi de comportement

peut être modélisée une loi de puissance du type :  $\tau = k\dot{\gamma}^n$  avec  $n < 1$  (Figure 1.5).

- Les fluides rhéoépaississants plus rares (suspensions de fécules de maïs,...) pour lesquels la viscosité apparente augmente avec le gradient de vitesse, c'est à dire que le matériau s'écoule d'autant plus difficilement que la sollicitation est grande. De même leur loi de comportement peut-être modélisée par une loi de puissance  $\tau = k\dot{\gamma}^n$  mais avec  $n > 1$  (Figure 1.5).
- Les fluides à seuil simples (émulsion, gel à cheveux,...) sont des matériaux pour lesquels il existe une contrainte seuil ou critique  $\tau_c$  en dessous de laquelle le matériau se déforme uniquement de manière finie, le matériau se comporte donc comme un solide. Au dessus de cette contrainte seuil, le matériau se déforme indéfiniment et s'écoule, il se comporte donc comme un liquide. La loi de comportement en régime permanent des fluides à seuil est du type :

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \tau < \tau_c \\ \dot{\gamma} = \text{cte.} & \text{si } \tau \geq \tau_c \end{cases} \quad (1.14)$$

Il existe plusieurs lois phénoménologiques proposant des descriptions du régime liquide des fluides à seuil. Nous présentons ici uniquement deux lois assez standards : le modèle de Bingham  $\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}$ , qui décrit le comportement d'un fluide à seuil s'écoulant comme un fluide newtonien au dessus de la contrainte seuil et le modèle de Herschel-Bulkley  $\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n$  avec  $n < 1$  décrivant le comportement d'un fluide à seuil dont la viscosité diminue avec le gradient de vitesse au dessus de la contrainte seuil (Figure 1.5).

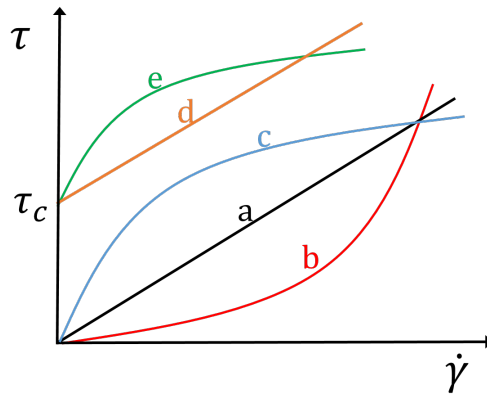


FIGURE 1.5 – Aspect des courbes d'écoulement des différents matériaux : a) fluide newtonien, b) fluide rhéoépaississant, c) fluide rhéofluidifiant, d) fluide à seuil de Bingham et e) fluide à seuil de Herschel Bulkley.

Il est intéressant de remarquer que le régime solide des fluides à seuil reste assez peu étudié à ce jour, comparativement au régime liquide. Toutefois, il est généralement admis qu'aux faibles déformations ils se comportent comme un solide élastique parfait (équation 1.6) et aux déformations plus grandes précèdent le régime liquide on aurait des effets de plasticité et/ou visqueux. Nous reviendrons plus en détail sur le régime solide des fluides à seuils dans les sections suivantes.

### 1.1.3.8 Matériaux thixotropes

Les matériaux thixotropes constituent un type de matériau dont les propriétés ( $\eta$ ,  $G$ ,  $\tau_c, \dots$ ) dépendent de l'histoire de leur écoulement, la réponse à une sollicitation donnée du matériau dépend des sollicitations antérieures. Considérons par exemple le cas des fluides à seuils thixotropes : leurs seuils de contrainte  $\tau_c$  et leurs modules de cisaillement  $G$  sont tous deux des fonctions du temps et de l'histoire des sollicitations. Au repos, en l'absence d'efforts ou d'efforts significatifs le matériau se structure progressivement et le seuil de contrainte ainsi que le module de cisaillement<sup>1</sup> augmentent, on parle de vieillissement du matériau [5]. En revanche, l'application d'efforts (un cisaillement) suffisamment importants pour détruire la microstructure du matériau et favoriser son écoulement stoppe cette progression et abaisse simultanément le module de cisaillement et le seuil. On parle de rajeunissement du matériau [6]. Ce type de matériau nécessite la mise en place d'un protocole permettant de définir un état de référence pour chaque mesure afin de contrôler l'histoire du matériau et comparer les différentes expériences entre elles.

## 1.2 Introduction à la rhéométrie

Comme déjà dit précédemment, la rhéométrie est la mesure des propriétés rhéologiques des matériaux. On distinguera ici la rhéométrie « classique » qui désigne l'ensemble des techniques de rhéométrie standard dans lesquelles les variables sont directement mesurées par des mesures macroscopiques, c'est à dire à l'aide d'une description moyennée de l'écoulement, et la rhéométrie « locale » où les mesures sont réalisées directement point par point au sein du matériau. Ici nous allons présenter, dans le cadre de la rhéométrie classique, les grandes familles standards de mesures rhéologiques, les géométries classiquement utilisées puis les limitations de l'approche classique. Enfin, nous terminerons par la présentation de la rhéométrie locale, en analysant dans quelle mesure elle permet de s'affranchir des limitations de la rhéométrie classique et en présentant succinctement les différentes approches locales utilisées.

### 1.2.1 Écoulements continus

L'écoulement continu en cisaillement simple est une expérience aux grandes déformations permettant d'induire l'écoulement liquide d'un matériau. Ce type d'expériences consiste généralement à appliquer de manière continue une contrainte (ou un gradient de vitesse) et à mesurer le gradient de vitesse (respectivement la contrainte) résultante. Cela permet par exemple de construire la courbe d'écoulement d'un liquide  $\tau = f(\dot{\gamma})$  lorsqu'une série de contraintes (ou de gradient de vitesses) est appliquée ou de mesurer le seuil de contrainte d'un fluide à seuil lorsqu'un très faible gradient de vitesse est appliqué.

Dans le cas de la construction d'une courbe d'écoulement du fluide visqueux, il existe plusieurs façon de procéder pour appliquer la sollicitation. En appliquant des rampes en montée et en descente des grandeurs par exemple. Les rampes ont l'avantage d'être assez rapides à mettre en œuvre. Cependant le revers de cette rapidité c'est que l'on risque de ne pas prendre suffisamment de temps pour chaque valeur de la grandeur

---

1. Plus précisément ce sont les évolutions temporelles du module élastique  $G'$  que l'on observe, nous présenterons cette propriété dans la suite.

appliquée et donc de ne pas attendre assez pour avoir des valeurs correspondant au régime permanent du fluide.

Les expériences de « fluage » plus fastidieuses certes, permettent de palier à cela en appliquant point par point les contraintes et en suivant la déformation résultante du matériau au cours du temps. On ne passe à une autre valeur de contrainte que lorsqu'on est sûr d'avoir atteint le régime stationnaire, *i.e.*  $\dot{\gamma} = \text{cte}$  dans le régime liquide ou  $\gamma = \text{cte}$ .

### 1.2.2 Expériences oscillatoires

L'écoulement continu en cisaillement simple fait intervenir des grandes déformations qui perturbent l'état de repos du matériau (équilibre) en le déstructurant (hors équilibre). Afin de sonder les propriétés (élastique et visqueuse) à l'équilibre de la structure des matériaux sans toutefois altérer cette structure, il convient de travailler aux très faibles déformations. Ce domaine des faibles déformations, qui dépend du matériau, est souvent désigné par le régime linéaire. Il correspond *a priori* au domaine pour lequel on a une relation de proportionnalité entre la contrainte et la déformation. Les expériences de cisaillement oscillatoires sont ainsi un type d'expérience permettant de sonder la structure du matériau à l'équilibre sans l'altérer. Pour cela on peut appliquer au matériau une déformation oscillante de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.15)$$

où  $\gamma_0$  est suffisamment petit pour que le matériau soit dans son régime linéaire. On mesure la réponse en contrainte du matériau qui est aussi sinusoïdale, avec la même fréquence :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (1.16)$$

où  $\phi$  est l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation. On peut décomposer la réponse en contrainte en un terme en phase avec la déformation et un autre terme en quadrature de phase :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t) \cos(\phi) + \tau_0 \cos(\omega t) \sin(\phi). \quad (1.17)$$

On peut définir un module élastique (ou de conservation)  $G'$  et un module visqueux (ou de perte)  $G''$  puisque les effets élastiques sont en phase avec la déformation et les effets visqueux en phase avec le gradient de vitesse, en quadrature de phase avec la déformation :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\phi) \\ G''(\omega) &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\phi). \end{aligned} \quad (1.18)$$

Notons que ces définitions de  $G'$  et  $G''$  ne changent pas si au lieu d'appliquer une déformation oscillante on appliquait une contrainte oscillante afin de mesurer la réponse en déformation sinusoïdale. On peut réécrire finalement la réponse en contrainte du matériau sous la forme :

$$\tau = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)]. \quad (1.19)$$

Ceci permet de remarquer que pour le solide élastique parfait de module de cisaillement  $G$ , par identification de l'équation 1.6 dans l'équation 1.19 :  $G'(\omega) = G$  et  $G'' = 0$ .



De même pour le fluide newtonien de viscosité  $\eta$  en identifiant l'équation 1.8 dans l'équation 1.19 :  $G'(\omega) = 0$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$ . Dans le cas des matériaux viscoélastiques, qui sont intermédiaires entre ces deux cas limites on aura donc  $G'$  et  $G''$  tout deux non nuls. Ainsi si  $G' > G''$  le matériau viscoélastique a un comportement élastique prédominant et si  $G' < G''$  c'est le comportement visqueux qui est prédominant.

### 1.2.3 Différentes géométries

Les grandeurs décrites précédemment se mesurent généralement à l'aide d'un rhéomètre piloté en contrainte ou en déformation équipé de différentes géométries, que nous présentons dans ce qui suit.

#### 1.2.3.1 Cellule de Couette

La cellule de Couette est constituée de deux cylindres concentriques de rayon  $R_1$  pour le cylindre interne et  $R_2$  pour le cylindre externe. Une hauteur  $h$  du matériau inséré dans l'entrefer  $e = R_2 - R_1$  est cisailée par la rotation du cylindre intérieur à la vitesse angulaire  $\Omega$  tandis que le cylindre externe est immobile (Figure 1.6). On peut ainsi mesurer le couple  $\Gamma$  correspondant ou vice versa.

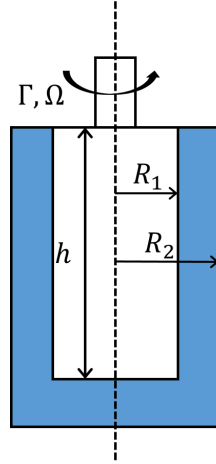


FIGURE 1.6 – Schéma d'une cellule de Couette.

En considérant que l'écoulement est incompressible, que la hauteur  $h$  est très grande devant l'entrefer (les effets de bord sont donc négligeables) et la symétrie cylindrique du problème, le champ de vitesse dans l'entrefer s'écrit  $\underline{v} = v(r)\underline{e}_\theta$ . Le gradient de vitesse en coordonnée cylindrique s'écrit alors :

$$\dot{\gamma} = 2d_{r,\theta} = r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v}{r} \right) \quad (1.20)$$

À partir des équations de Navier Stokes, dans le cadre d'un écoulement laminaire et en régime permanent, on montre que la contrainte tangentielle  $\tau_{r,\theta}$  est non nulle et s'écrit :

$$\tau_{r,\theta} = \frac{\Gamma}{2\pi h r^2} \quad (1.21)$$

La contrainte n'est donc pas homogène dans la géométrie Couette, elle varie en  $1/r^2$ . D'autre part il n'existe pas *a priori* de relation directe entre le gradient de vitesse local  $\dot{\gamma}$  et les grandeurs macroscopiques  $(\Gamma, \Omega)$ . Le calcul du gradient de vitesse local nécessite

de connaître le champ de vitesse or celui-ci est donné par la relation entre la contrainte et gradient de vitesse du matériau, sa loi de comportement que l'on cherche ici à déterminer. En pratique les rhéomètres donnent des valeurs moyennes de la contrainte et du gradient de vitesse. Pour la contrainte, la valeur moyenne considérée est celle calculée au niveau du cylindre intérieur :

$$\tau = \frac{\Gamma}{2\pi h R_1^2} \quad (1.22)$$

La valeur moyenne du gradient de vitesse est quant à elle calculée en fonction de la taille de l'entrefer :

- Pour un entrefer mince, c'est à dire suffisamment petit pour considérer que la contrainte est homogène à l'intérieur de l'entrefer, le gradient de vitesse est donné directement par :

$$\dot{\gamma} \approx \frac{\Omega R_1}{e} \quad (1.23)$$

On estime en pratique que l'entrefer est mince, lorsque la contrainte maximale ne dépasse pas de plus de 10% la contrainte minimum [1], soit donc que  $R_2/R_1 < 1.05$

- Pour des entrefers plus larges, on fait l'hypothèse que le matériau à un comportement de fluide newtonien incompressible s'écoulant en régime stationnaire. Le profil de vitesse dans la géométrie est alors connu à l'aide des équations de Navier-Stokes et des conditions aux limites ( $v_\theta(R_1) = \Omega R_1$  et  $v_\theta(R_2) = 0$ ). Le gradient de vitesse moyen correspond au gradient de vitesse locale calculé au niveau du cylindre interne s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\Omega R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (1.24)$$

On remarque que lorsque  $R_2/R_1 < 1.05$  la formule 1.24 permet de retrouver la formule 1.23, ainsi de manière générale les rhéomètres appliquent la formule 1.24.

### 1.2.3.2 Cellule plan-plan

La cellule plan-plan est constituée de deux disques parallèles de rayon  $R$  espacés entre eux par une hauteur réglable  $H$  dans laquelle est insérée le matériau. Le disque supérieur est mis en rotation autour d'un axe central commun au disque inférieur, tandis que celui inférieur reste immobile (Figure 1.7).

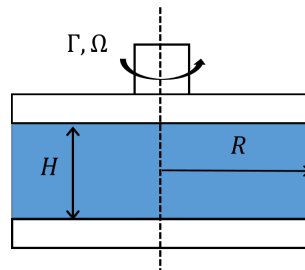


FIGURE 1.7 – Schéma d'une cellule plan-plan

Le gradient de vitesse dans l'échantillon s'écrit alors :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{H} \quad (1.25)$$

On constate ainsi que le gradient de vitesse dans la géométrie plan-plan n'est pas homogène, par conséquent la contrainte non plus. Le couple ( $\Gamma$ ) appliqué pour la rotation de la géométrie supérieure correspond à l'intégration de la contrainte de cisaillement au niveau du rotor (équation 1.26).

$$\Gamma = \int_0^R \int_0^{2\pi} \tau(r) r^2 d\theta dr \quad (1.26)$$

En pratique, le calcul fait par le rhéomètre consiste à considérer que la contrainte est homogène dans tout l'entrefer, on trouve alors à partir de l'équation 1.26 une contrainte moyenne  $\tau$  qui s'écrit :

$$\tau = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad (1.27)$$

On choisit de calculer le gradient de vitesse moyen  $\dot{\gamma}$  correspondant en  $r = 3/4R$  :

$$\dot{\gamma} = \frac{3\Omega R}{4H}. \quad (1.28)$$

En effet, pour un fluide newtonien la contrainte varie linéairement avec la distance radiale et s'écrit dans l'entrefer :

$$\tau(r) = \frac{2\Gamma}{\pi R^4} r \quad (1.29)$$

et pour  $r = 3/4R$  on retrouve bien la valeur de la contrainte moyenne (équation 1.26). Calculer le gradient moyen en  $r = 3/4R$  permet donc de calculer les grandeurs macroscopiques au point exact où la contrainte moyenne est égale à la contrainte réelle d'un fluide newtonien. De manière générale, pour les fluides non newtoniens, le fait de considérer que la contrainte est homogène dans tout l'entrefer et de calculer le gradient de vitesse à  $r = 3/4R$  permet de minimiser *a priori* l'erreur induite par l'approximation [2].

Il convient de noter qu'une relation exacte entre la contrainte en  $R$  et les données ( $\Gamma, \Omega$ ) existe dans la géométrie plan-plan (équation 1.30) et permet de tracer la courbe d'écoulement des matériaux  $\tau(R) = f(\dot{\gamma}(R))$ . Toutefois la mise en place du calcul est assez lourd, et l'écart avec l'équation 1.28 est relativement négligeable [7].

$$\tau(R) = \frac{\Gamma}{2\pi R^3} \left( 3 + \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln \Omega} \right) \quad (1.30)$$

### 1.2.3.3 Cellule cône-Plan

La cellule cône-plan est constituée d'un cône tronqué comme partie supérieure, en rotation autour d'un axe central commun à la partie inférieure qui est un disque immobile. Le sommet fictif du cône tombe par ailleurs sur le disque mais celui-ci est tronqué afin d'éviter les frottements. Le cône forme un angle  $\alpha$  très petit ( $< 4^\circ$ ) avec l'horizontal et on note  $R$  son rayon.

Pour  $\alpha$  très petit, la contrainte et le gradient de vitesse sont uniformes et s'écrivent :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (1.31)$$

$$\tau = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad (1.32)$$

Il s'agit donc des relations exactes qui lient directement la contrainte et le gradient de vitesse au couple et à la vitesse de rotation.

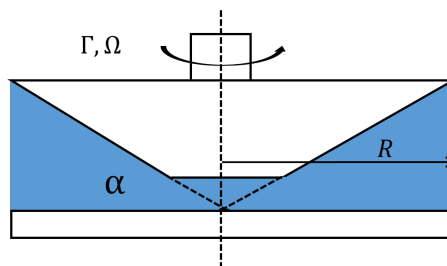


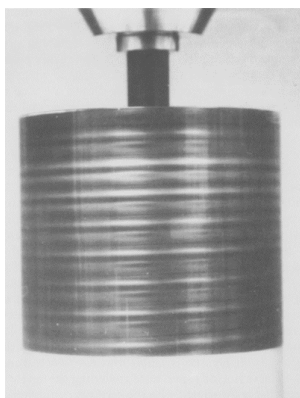
FIGURE 1.8 – Schéma d'une cellule cône-plan

## 1.2.4 Quelques artefacts et limitations de la rhéométrie classique

Dans les parties précédentes nous avons souvent considéré plusieurs hypothèses qui doivent être vérifiées afin d'être capable de réaliser, du moins théoriquement, des expériences exactes de rhéométrie. Or ce n'est pas toujours le cas, nous mentionnons donc quelques unes de ces difficultés.

### 1.2.4.1 Instabilités inertiels et inertie

Une des hypothèses de base de la rhéométrie est que l'écoulement est laminaire (les couches de fluide glisse les unes sur les autres), autrement dit que la vitesse de rotation est suffisamment faible pour que les effets inertiels soient négligeables devant les effets visqueux. Le nombre de Reynolds  $Re = \rho V e / \eta$  permet de quantifier cela et de distinguer le régime laminaire vérifiant de manière générale que  $Re \ll 1000$ , du régime turbulent caractérisé par un transport essentiellement convectif de la quantité de mouvement avec une brisure de la symétrie de l'écoulement (apparition de tourbillons désordonnés). Il a été observé [8] cependant que pour des vitesses de rotation relativement grandes des instabilités inertielles peuvent se développer bien avant que l'écoulement ne deviennent pleinement turbulent (transition vers la turbulence), mais dès lors que les termes inertiels deviennent prépondérants devant les termes visqueux. Dans une cellule de Couette par exemple, il se développe alors des écoulements secondaires stationnaires en forme de rouleaux (Figure 1.9), c'est l'instabilité de Taylor-Couette. Elle est due à la force

FIGURE 1.9 – Instabilité de Taylor dans une cellule de Couette d'une solution de glycérine et d'eau, pour  $Ta = 3800$ . Extrait de [9].

centrifuge (déstabilisatrice) s'exerçant sur les éléments du fluides qui devient prédominante sur la force visqueuse (stabilisatrice). Le critère d'occurrence de l'instabilité de Taylor-Couette est défini au moyen du nombre de Taylor  $Ta$  qui compare les effets de

la force centrifuge à celle de la force visqueuse et s'écrit pour un fluide newtonien :

$$Ta = \frac{\Omega^2 e^3 R_m}{\nu^2} \quad (1.33)$$

où  $e$  est l'entrefer,  $R_m = (R_1 + R_2)/2$  le rayon moyen et  $\nu = \eta/\rho$  la viscosité cinématique. Le nombre de Taylor critique pour un fluide newtonien au voisinage duquel se développe l'instabilité vaut  $Ta_c = 1712$  [10]. Pour les matériaux non newtoniens, il n'existe *a priori* pas de critère, on se contente alors d'utiliser l'approximation du fluide newtonien [11] [12].

L'inertie de la géométrie (rotor) et/ou du matériau peuvent également induire certaines erreurs de mesure en particulier lorsqu'on s'intéresse aux premiers instants de mesure qui correspondent au régime transitoire. En effet, entraînés par leur inertie le rotor et/ou le matériau ne s'arrêtent pas immédiatement pour prendre en compte la nouvelle information lorsqu'on passe d'une mesure à une autre. Afin d'éviter cela, entre deux mesures on bloque le rotor pendant 5 s en lui imposant une contrainte nulle pour marquer un vrai temps d'arrêt du matériau et du rotor.

#### 1.2.4.2 Glissement

Pour des surfaces lisses, la condition d'adhérence à la paroi n'est pas toujours vérifiée. Le glissement est attribué à la présence d'un film mince de lubrification entre les parois et le matériau qui implique que le gradient de vitesse apparent ( $\dot{\gamma}_{app}$ ) mesuré par le rhéomètre est la somme du gradient de vitesse dans le film mince (de faible viscosité par rapport au matériau) et le gradient de vitesse effectif ( $\dot{\gamma}_{eff}$ ) dans le matériau [13]. Le gradient de vitesse mesuré avec le glissement est donc une surestimation du gradient de vitesse du matériau dans les mêmes conditions en l'absence de glissement ( $\dot{\gamma}_{app} > \dot{\gamma}_{eff}$ ). Pour éviter cela, on utilise des géométries ayant des surfaces rugueuses, avec des rugosités de l'ordre de la taille des particules.

#### 1.2.4.3 Écoulement hétérogène et bandes de cisaillement

Dans le cadre de l'hypothèse du cisaillement simple, le gradient de vitesse est supposé homogène dans l'ensemble de l'entrefer. Or cela n'est pas toujours le cas lorsqu'on fait des expériences de rhéométrie. En effet, nous avons vu par exemple que le gradient de vitesse et la contrainte dans la plupart des géométries n'étaient pas homogènes et donc que nous calculions des valeurs moyennes. D'autre part, certains fluides complexes présentent un écoulement hétérogène, bien que la géométrie utilisée permettent d'obtenir des gradients de vitesse et des contraintes uniformes [14]. Il s'agit du phénomène des bandes de cisaillement [15][16] : soumis à un gradient de vitesse donné, l'écoulement du matériau présente des régions avec des gradients de vitesse différents (Figure 1.10). Le cas de certains fluides à seuil avec des interactions attractives (thixotropes) entre particules en est un remarquable exemple [17][18]. Ces matériaux en effet sont incapables de s'écouler de manière homogène dans le régime stationnaire pour des gradients de vitesse inférieurs à un gradient de vitesse critique  $\dot{\gamma}_c$  [19]. Pour  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$  le matériau se sépare en deux régions : une région dans laquelle il s'écoule à  $\dot{\gamma}_c$  et une autre région dans laquelle le gradient de vitesse est nul (Figure 1.20a) de telle sorte que le gradient de vitesse moyen  $\dot{\gamma} = h\dot{\gamma}_c/H$ , où  $h$  correspond à l'épaisseur cisailée et  $H$  l'épaisseur totale du matériau dans l'entrefer. Dans le cas des fluides à seuil thixotropes, les bandes

de cisaillement résultent d'une compétition entre le cisaillement qui a tendance à éloigner les particules dans le matériau et les interactions attractives qui ont tendance à favoriser leur aggrégation.

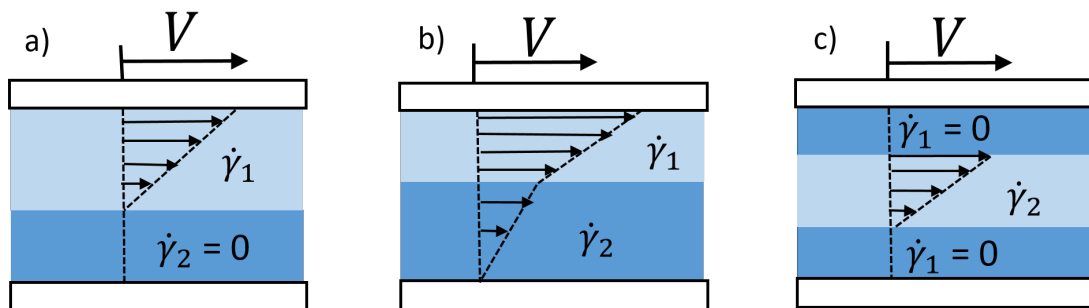


FIGURE 1.10 – Schéma de différentes situations d'écoulement localisé et de bandes de cisaillement.

D'autres phénomènes peuvent également générer des écoulements hétérogènes. C'est le cas par exemple de la migration des particules induite par le cisaillement dans les suspensions de particules non-browniennes et qui engendrent des hétérogénéités spatiales [20]. Un autre exemple est celui des changements de structure localisés [21], comme dans le cas des micelles géantes [22]. Dans tous ces cas, le fait de travailler avec des valeurs moyennées de  $\dot{\gamma}$  et de  $\tau$  en rhéométrie classique ne permet pas de fournir toutes les informations nécessaires.

### 1.2.5 Rhéométrie locale

Les hétérogénéités de l'écoulement dans certains fluides complexes rendent nécessaire l'utilisation des approches dites « locales », qui permettent de mesurer directement le profil de vitesse à l'intérieur du matériau. En effet, dès lors que la distribution de contrainte est contrôlée dans le matériau, la connaissance du profil de vitesse permet de remonter au gradient de vitesse local et de construire directement la courbe d'écoulement du matériau.

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer directement le profil de vitesse à l'intérieur d'un matériau en écoulement. Parmi les plus connues on peut citer la vélocimétrie par image des particules (PIV)<sup>2</sup>[23], la diffusion de la lumière [21] et la vélocimétrie par ultrasons [24]. Ces méthodes sont généralement intrusives car elles sont basées dans la plupart des cas<sup>3</sup> sur le suivi des particules ensemencées dans le matériau et de l'analyse du signal résultant de leurs interactions avec une onde au moyen des fonctions d'auto-corrélations. Ici nous avons choisi de travailler avec l'Imagerie par Résonance magnétique (IRM). Une technique non intrusive et directe [26]. De plus, elle ne requiert pas que les matériaux soient transparents contrairement à certaines des techniques optiques précédentes (PIV et diffusion de la lumière), qui ne sont donc pas utilisables pour l'étude des suspensions opaques de CB. Dans le chapitre 2, nous reviendrons de manière détaillée sur le principe de l'IRM et de la vélocimétrie par IRM.

2. Sigle anglais pour Particle Image Velocimetry

3. Cela n'est pas toujours systématique, en effet en vélocimétrie ultrasonore par exemples certains systèmes comme les gels de calcites peuvent être source de contraste ultrasonore, dans ce cas ils donnent du signal sans traceurs [25].

## 1.3 Le noir de carbone (CB)

### 1.3.1 Présentation générale

Les particules de noir de carbone (Carbon Black<sup>4</sup> en anglais) sont des produits de la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds. Durant les procédés de fabrication, cette combustion incomplète produit des particules sphériques (nodules) de CB. Ces particules s'agrègent irréversiblement via des liaisons covalentes pour former des agrégats primaires qui sont les structures élémentaires du CB. Ces agrégats peuvent à leur tour s'agréger mais de façon réversible cette fois-ci pour former des agglomérats, via des interactions plus faibles de Van der Waals. Les particules de noir de carbone présentent donc une structure multi-échelle (Figure 1.11a).

Les particules de CB sont utilisées pour diverses applications, notamment comme agent de renforcement dans les matrices de polymères, augmentant ainsi leurs propriétés mécaniques [27][28] ; dans la protection des matériaux (polymères, bitumes...) contre la photo-dégradation par rayon UV [29][30] ; comme pigment dans les encres, les peintures et les plastiques [31][32]. Et enfin comme déjà évoqué dans l'introduction, elles sont aussi utilisées dans la formulation d'électrodes liquides [33][34] en raison de leurs conductivités électriques élevées.

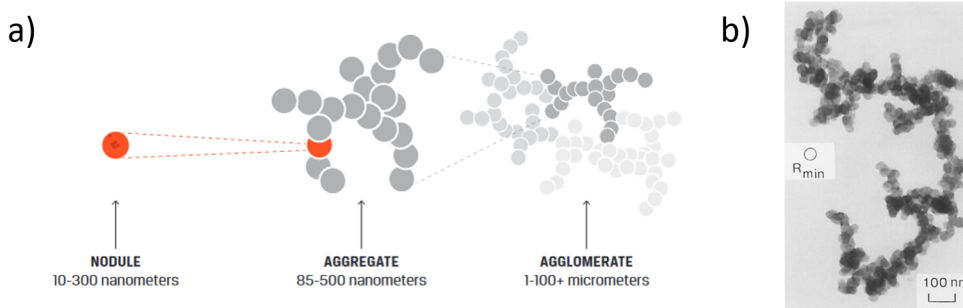


FIGURE 1.11 – a) Structure multi-échelle d'un agglomérat de CB (extrait de l'International Carbon Black Association). b) Image d'agglomérats de CB au microscope électronique [35].

Les particules de CB possèdent des tailles caractéristiques de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  (Figure 1.11). Pour de telles tailles, les particules immergées dans un fluide suspensé sont généralement sensibles à l'agitation thermique des molécules du fluide environnant. En effet les collisions entre les molécules du fluide environnant et la particule sont accompagnées d'un transfert d'énergie proportionnelle à la température des molécules vers la particule, induisant ainsi un mouvement erratique de cette dernière. On parle alors de mouvement brownien de la particule et celle-ci est dite colloïdale. Afin de définir la nature brownienne (colloïdale) ou non-brownienne des particules de CB, on peut définir un nombre de Peclet ( $Pe$ ) permettant de quantifier l'impact des effets hydrodynamiques liés à la sédimentation de la particule par rapport aux effets diffusifs du mouvement brownien sur une distance caractéristique de l'ordre du rayon de la particule.

Le temps caractéristique de diffusion  $t_d$ , d'une particule de rayon  $a$ , sur une distance équivalente à sa taille caractéristique dans un fluide de viscosité  $\eta$  et à température  $T$

4. Dans la suite nous désignerons le noir de carbone par le sigle anglais CB

s'écrit :

$$t_d = \frac{a^2}{D} = \frac{6\pi\eta a^3}{k_B T} \quad (1.34)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K la constante de Boltzmann. Le temps caractéristique de sédimentation  $t_h$  sur une distance  $a$ , de la particule supposée sphérique et de rayon hydrodynamique  $a$  et de densité  $\rho_p$  dans un fluide newtonien (ici l'eau) de viscosité  $\eta$  et densité  $\rho$  s'écrit :

$$t_h = \frac{a}{v} = \frac{9\eta}{2(\rho_p - \rho)ga} \quad (1.35)$$

et finalement on a le nombre de Peclet  $Pe$  qui s'écrit :

$$Pe = \frac{t_d}{t_h} = \frac{4\pi(\rho_p - \rho)ga^4}{3k_B T}. \quad (1.36)$$

Si  $Pe \ll 1$  les effets de l'agitation thermique sont prédominants devant la sédimentation et on a un comportement essentiellement colloïdal. Si on revanche  $Pe \gg 1$  l'agitation thermique est négligeable et les particules sont essentiellement non browniennes.

Dans le cas d'une particule de CB dans de l'eau de rayon hydrodynamique  $a = 500$  nm, nous obtenons un  $Pe \approx 0.15$ . Les particules de CB ont donc un comportement à la frontière entre les systèmes colloïdaux et non colloïdaux, avec une « légère » prédominance pour la première. Les particules de CB se comportent donc comme des particules colloïdales dans de l'eau. En raison de leurs petites tailles, les particules colloïdales ont une grande surface spécifique (le rapport surface sur volume) et sont donc très sensibles aux interactions surfaciques. Elles interagissent en général par le biais d'interactions de courtes portées, typiquement sur des distances de l'ordre de leur taille caractéristique. Ces interactions colloïdales peuvent être attractives ou répulsives, et en fonction de la prédominance de l'une ou l'autre on a un système soit attractif soit répulsif.

**Remarques :** Étant donné la valeur du nombre de Peclet, les particules de CB sont soumis aussi bien à des effets de sédimentation et de l'agitation thermique. La sédimentation d'une particule de CB, évaluée sur la hauteur d'un échantillon est importante. Ici le  $Pe$  évalué sur la distance  $a$  donne juste une idée sur la nature colloïdale ou non-colloïdale des particules, et n'est en aucun une démonstration de la stabilité des suspensions de CB vis à vis de la sédimentation. Pour la discussion sur la stabilité vis à vis de la sédimentation le lecteur est invité à lire le chapitre 2.

La vitesse terminale  $v$  utilisée pour le calcul de  $t_h$  correspond à celle d'une particule sphérique (isotrope) dans le cas particulier d'un écoulement laminaire en régime de Stokes. Dans le cas des particules de forme plus complexe comme les éléments de CB, l'anisotropie de la particule modifie l'expression du coefficient de trainée intervenant dans la force de trainée et donc l'expression de la vitesse utilisée pour l'équation 1.35. Un tel calcul sort du cadre de cette présentation essentiellement conceptuelle et pour laquelle l'hypothèse de sphéricité est une limite raisonnable, d'autant plus que l'anisotropie des particules de CB n'est pas uniforme.



### 1.3.2 Interactions colloïdales dans le cadre de la théorie DLVO

La théorie DLVO<sup>5</sup> [36] [37] considère que le potentiel total  $V_{DLVO}$  d'interaction entre deux particules colloïdales identiques résulte de deux types d'interactions : les interactions attractives de Van der Waals ( $V_{VdW}$ ) et les interactions électrostatiques qui sont répulsives ( $V_{EL}$ ).

$$V_{DLVO} = V_{VdW} + V_{EL} \quad (1.37)$$

#### 1.3.2.1 Potentiel de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions attractives de courte portée entre les molécules ou les atomes, dues à l'existence d'une asymétrie dans la distribution des électrons. Elles résultent de manière générale de la somme de trois interactions : l'interaction de deux dipôles permanents ce sont les forces de Keesom ; d'un dipôle permanent et d'un dipôle induit ce sont les forces de Debye et de deux dipôles instantanées, ce sont les forces de London. Les trois forces sont attractives et leur potentiel varient en fonction de la distance entre les molécules en  $1/r^6$  (équation 1.38). Les forces de Van der Waals sont universelles. En effet, même si la molécule ou l'atome ne sont ni polaires ni chargés (pas de forces de Keesom et de Debye), les forces de London sont toujours présentes car la distribution instantanée des électrons est toujours asymétrique. De plus, la contribution des forces de London dans les forces de Van der Waals est en générale plus élevée que celle des deux autres [38].

$$V_{VdW} = -\frac{C_K}{r^6} - \frac{C_D}{r^6} - \frac{C_L}{r^6} = -\frac{C_{VdW}}{r^6} \quad (1.38)$$

Les particules colloïdales sont composées de plusieurs atomes et molécules, qui pour des distances courtes entre deux particules, vont interagir au moyen des forces de Van der Waals. Dans le cas de deux plans semi-infinis, d'épaisseur infinie et séparés par une distance  $D$ , le potentiel de Van der Waals par unité de surface est donné par l'expression suivante [39] :

$$V_{VdW} = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (1.39)$$

où  $A$  est la constante de Hamaker, une propriété intrinsèque du matériau. L'hypothèse de calcul pour aboutir à cette expression est que l'interaction résultante de chacun des plans est la somme des interactions entre paires des atomes de chaque plan. Ce qui n'est pas totalement vrai car les interactions entre deux molécules/atomes sont affectées par les interactions avec les molécules environnantes. Les calculs correctifs de Lifshitz, remédient à cela en ne regardant plus la structure moléculaire des particules, mais plutôt en considérant les particules comme des milieux continus dont les interactions mutuelles sont dérivées à partir de propriétés macroscopiques telles que la constante diélectrique et les indices de réfraction [40]. Toutefois ces corrections ne modifient pas l'expression du potentiel mais légèrement la valeur de la constante de Hamaker.

Les agrégats de CB sont non-sphériques et de taille environ 100 fois plus importante que la taille des nanoparticules de CB (les nodules) constituant l'agrégat primaire (Figure 1.11). Localement on peut donc considérer les particules de CB comme des

5. DLVO tiré des initiales des noms des auteurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek l'ayant introduit.

plans (avec une rugosité de l'ordre des nodules) séparés par une distance  $D$  et estimés leur potentiel d'interaction de Van der Waals à partir de l'équation 1.39.

### 1.3.2.2 Potentiel électrostatique

En solution, les particules colloïdales de CB sont chargées négativement en raison de la dissociation des groupes carboxyle et/ou oxyde présents à leurs surfaces. La présence et la proportion de ces groupes dépendent des conditions de fabrication [41–43]. Les ions en solution adoptent donc une répartition spatiale autour des surfaces de CB et sont responsables des interactions répulsives. Une description de la répartition spatiale des ions en solution au voisinage d'un plan infini et uniformément chargé nous est donnée par le modèle de la double-couche (Figure 1.12a). On y distingue une couche compacte comprenant les contre-ions (ions de signe opposé à la charge de la particule) absorbés sur la surface chargée, c'est la couche de Stern, et une couche diffuse comprenant co-ions (ions de même signe que la charge de la particule) et contre-ions soumis à l'agitation thermique et au potentiel électrostatique engendré par la surface chargée.

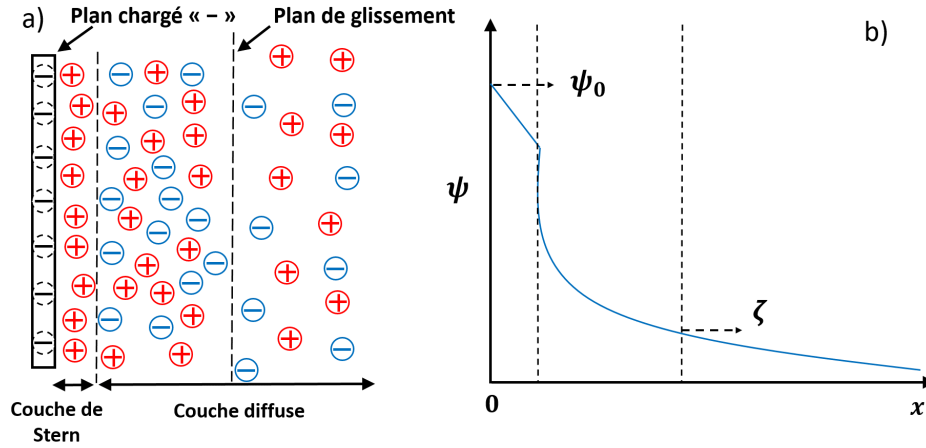


FIGURE 1.12 – a) Schéma du modèle de la double couche autour d'une surface chargée négativement. b) Allure du potentiel électrostatique autour de la surface chargée avec  $\psi_0$  le potentiel à la surface du plan chargé et  $\zeta$  le potentiel au niveau du plan de glissement.

Dans la couche de Stern, le potentiel électrostatique décroît linéairement. Tandis que dans la couche diffuse on a une décroissance exponentielle en fonction de la distance à la paroi (Figure 1.12b). Cette décroissance exponentielle dans la couche diffuse est prédite en considérant d'une part l'équation de Poisson donnant la variation du potentiel électrique  $\psi$  en fonction de la densité des charges  $\rho$  dans le solvant (équation 1.40).

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (1.40)$$

où  $\epsilon_0$  représente la permittivité du vide et  $\epsilon$  la permittivité relative du solvant. D'autre part, la densité en nombre des ions  $n_k$  suit une distribution de Boltzmann (équilibre thermodynamique), ce qui implique donc que la densité volumique de charge des ions

dans le solvant suit la même statistique :

$$\rho = \sum_{k=1}^N z_k e n_k = \sum_{k=1}^N z_k e n_k^\infty e^{-\frac{z_k e \psi}{k_B T}} \quad (1.41)$$

où  $z_k$  est la valence de l'ion  $k$ ,  $e$  la charge élémentaire et  $n_k^\infty$  la densité en nombre des ions  $k$  loin de la paroi. La combinaison des équations 1.40 et 1.41 donne l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{k=1}^N z_k e n_k^\infty e^{-\frac{z_k e \psi}{k_B T}} \quad (1.42)$$

Sous l'hypothèse que l'énergie électrostatique est faible devant l'énergie thermique ( $z_k e \psi \ll k_B T$ ), connue sous le nom d'approximation de Debye-Hückel, l'équation 1.42 devient :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{k=1}^N z_k e n_k^\infty \left(1 - \frac{z_k e \psi}{k_B T}\right) \quad (1.43)$$

La condition d'électroneutralité implique que le premier terme du second membre de l'équation est nul. Finalement l'équation 1.43 se résout aisément et la solution est bien une exponentielle qui s'écrit :

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (1.44)$$

où  $\psi_0$  est le potentiel à la surface du plan, et  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye :

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2 e^2 N_A I} \right)^{1/2} \quad (1.45)$$

La longueur de Debye est une longueur caractéristique de la portée des interactions électrostatiques. On remarque qu'elle est inversement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique  $I = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N c_k z_k^2$  avec  $c_k$  la concentration molaire des ions. Ainsi, augmenter la concentration en ions dans le solvant, par l'ajout d'un sel par exemple, permet de réduire la portée des interactions répulsives : on parle de l'écrantage de la double couche [44] [45]. Dans la suite nous utiliserons un sel divalent le  $\text{CaCl}_2$  qui est classique afin de mimer l'impact, sur les interactions répulsives des particules de CB, des ions vanadium multivalents présent dans les batteries redox. Les ions divalents tels que les  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  s'adsorbent très fortement sur les surfaces comprenant des fonctions acides carboxyliques contrairement aux ions monovalents tels que le  $\text{Na}^+$  [46]. Ils abaissent ainsi significativement le potentiel de surface des particules, donc les forces répulsives et favorisent leur contact [47].

Revenons au cas des particules de CB dans l'eau. La présence des doubles couches génère une pression d'origine osmotique empêchant leur recouvrement lorsque les particules de CB s'approchent l'une de l'autre. En considérant à nouveau que localement les agrégats de CB sont des plans séparés par une distance  $D$ , le potentiel électrostatique en milieu aqueux et en présence de sel divalent (électrolyte non symétrique) s'écrit [39] :

$$V_{EL} = 2 \epsilon \epsilon_0 \kappa \zeta^2 e^{-\kappa D} \quad (1.46)$$

où  $\zeta$  représente le potentiel zêta, mesuré au niveau du plan de cisaillement dans la couche diffuse (Figure 1.12b). Le potentiel de surface  $\psi_0$  des particules est difficile à mesurer du fait de l'adsorption de ions à la surface des particules. En pratique on considère que  $\psi_0$  est égale à  $\zeta$  que l'on peut mesurer expérimentalement (voir chapitre 2).

### 1.3.2.3 Potentiel DLVO

Le potentiel DLVO qui résulte de la somme des potentiels de Van der Waals et électrostatiques (équation 1.37) permet d'évaluer la nature attractive ou répulsive des suspensions de CB. En fonction de la nature de l'électrolyte (solvant, concentration en ions, nature des ions...) et de la température, le profil DLVO sera différent car les interactions électrostatiques dépendent de ces paramètres (cf. équation 1.46), contrairement aux interactions de Van der Waals qui sont constantes. Nous présentons ici un schéma générique (tout cela étant purement conceptuel, car des calculs exactes nécessiteraient de prendre en compte la forme exacte des particules), récapitulant les principales courbes des interactions DLVO possibles dans un système colloïdal (Figure 1.13).

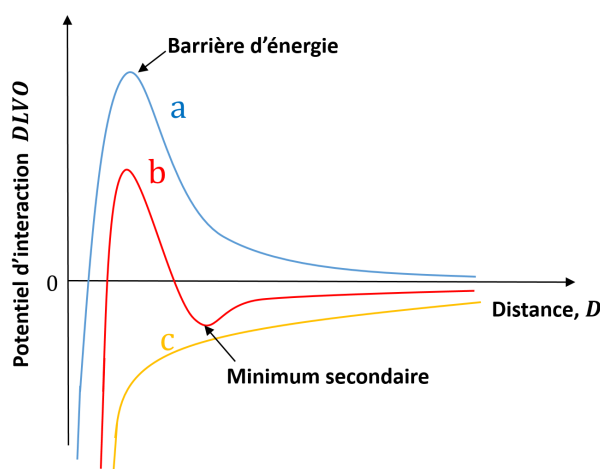


FIGURE 1.13 – Schéma de différents profils d'interaction DLVO, présentant l'énergie par unité de surface en fonction de la distance.

Il en ressort principalement trois tendances [39]. Pour des potentiels zéta très élevés, il existe une barrière répulsive importante. L'agitation thermique n'est pas suffisante pour que les particules puissent passer la barrière, on a un système répulsif. Les particules colloïdales restent dispersées et on dit que le système est stable vis à vis de l'agrégation.

Dans le second cas, il existe une barrière répulsive plus faible, mais cette fois on note aussi la présence d'un minimum secondaire en aval. Si les particules sont dans ce minimum elle peuvent flocculer et former un réseau [48], mais facilement cassable. L'existence de la barrière répulsive plus faible implique que la probabilité que deux particules au cours d'une collision s'accrochent est faible. Toutefois elle n'est pas nulle, car la barrière répulsive étant relativement faible les particules peuvent la surmonter pour une agitation thermique suffisamment importante. Elles peuvent se décoller plusieurs fois avant de coaguler dans le puit de potentiel. Le réseau de particules en contact découlant d'une telle coagulation est souvent compact, car il peut subir plusieurs réarrangements avant de se former. On parle alors d'un mécanisme d'agrégation limité par la réaction (RLA) [49] [50] et la dimension fractale du réseau formé est d'environ 2.1 [38].

Finalement dans le troisième cas il n'existe pas de barrière répulsive, les interactions sont essentiellement attractives, dominées par les forces de Van der Waals. Les parti-

cules une fois en contact s'agrègent avec une probabilité très proche de 1. Le réseau formé a une organisation plus ouverte. On parle d'un mécanisme d'agrégation limitée par la diffusion (DLA) [49] [50] et la dimension fractale du réseau formé est d'environ 1.8 [38]. La plupart des suspensions de CB rencontrées dans la littérature et généralement étudiées dans des solvants non polaires (huile minérale, solvant organiques) sont décrites comme des systèmes fortement attractifs [51–53], mais étant donné la structure fractale des particules il y'aurait *a priori* peu de points de contact au bilan, sinon entre deux plaquettes ce serait impossible de les décoller. Nous reviendrons sur ces suspensions de CB dans la suite, mais avant il convient de préciser les limitations de la théorie DLVO.

### 1.3.3 Limites de la théorie DLVO

La théorie DLVO permet de décrire relativement bien le comportement de bon nombre de systèmes colloïdaux. Cependant elle ne prend pas en compte certaines interactions assez difficiles à modéliser, mais pourtant bien présentes et qui dans certains cas lorsque considérées permettent d'observer un écart significatif avec la théorie DLVO [54] [39]. Mentionnons-en quelques-unes :

- **Les forces stériques.** La présence de longues chaînes de polymère en solution, adsorbées sur la surface des particules colloïdales peut générer des interactions répulsives entre particules. En effet, il devient difficile de rapprocher deux particules, car cela réduirait l'espace disponible pour les polymères, donc leur nombre de configurations géométriques possibles. Les interactions répulsives dues à la présence des polymères résultent donc essentiellement de l'énergie à apporter pour réduire l'entropie configurationnelle des polymères [1]. Ces forces répulsives empêchent l'agrégation des particules et permettent de stabiliser les systèmes colloïdaux vis à vis de l'agrégation.
- **Les forces de solvation ou d'hydratation.** Les molécules du solvant peuvent former une fine couche fortement liée à la surface des particules [39]. Rapprocher les particules au delà de ces couches nécessitent alors de générer une énergie pour supprimer ces couches [55]. Les forces de solvation correspondent donc aux forces répulsives de très courtes portées (quelques fois la taille des molécules du solvant) empêchant la suppression des couches et donc le rapprochement des particules. Elles dépendent du solvant, mais aussi de l'affinité du solvant avec la surface des particules, *i.e.* de la physico-chimie de la surface des particules. Cependant, l'origine exacte de ces forces restent encore peu claire. De telles interactions sont improbables dans notre cas étant donné le caractère très hydrophobe des particules de CB.
- **Les forces hydrophobiques.** La présence de particules ayant une surface ne possédant pas d'affinité avec un solvant en l'occurrence l'eau ici, génère des forces attractives entre les particules. En effet, en présence de molécules ou de surface hydrophobes, les molécules d'eau se réarrangent autour de la particule de sorte à conserver un maximum de liaisons hydrogènes entre elles [56]. Toutefois l'espace occupé par la particule limite le nombre de configuration possible donc abaisse l'entropie du système. En présence de plusieurs particules, celles-ci vont donc se regrouper entre elles de sorte à réduire la surface de contact avec les molécules d'eau, surface au long de laquelle ont lieu les arrangements des molécules d'eau [1]. L'hydrophobie déstabilise donc en général la suspension, puisqu'elle induit une séparation des phases.

Dans la suite de notre manuscrit de thèse, nous décrirons les interactions des particules de CB en suspension dans le cadre simplifié de la théorie DLVO, et on discutera aussi de l'impact de leur caractère hydrophobe.

### 1.3.4 Suspensions ou gels de CB

Les suspensions de CB, comme nous avons commencé à l'évoquer précédemment, sont en général des systèmes attractifs en l'absence de dispersant. La plupart des suspensions de CB étudiées rhéologiquement ou électrochimiquement ont essentiellement des milieux apolaires tels que des huiles minérales [24; 57–59] ou des milieux organiques [52; 53; 60] comme fluides suspendants. Le CB étant très hydrophobe (*a priori* donc de faible polarité), l'utilisation de ces fluides apolaires a l'avantage de simplifier la préparation des suspensions, en favorisant la mise en contact entre les particules de CB et le solvant. De plus cela permet de s'affranchir et/ou de limiter le rôle de phénomènes tels que l'évaporation, les forces électrostatiques ou encore l'adsorption de dispersant sur les particules de CB. Dans le cadre des dispersions de CB dans les batteries, les milieux organiques sont souvent privilégiés car ils favorisent des différences de potentiel importantes contrairement aux milieux aqueux [61] [62]. Cependant, d'un point de vue environnemental et économique, les dispersions de CB en milieu aqueux sont plus intéressantes que les solvants organiques, pour les électrolytes des batteries à flux de circulation redox, en raison des grandes quantités d'électrolyte utilisées [63]. Dans cette section nous passons en revue les comportements du CB observés dans ces différents solvants et qui potentiellement pourraient être retrouvés en milieu aqueux.

Avant tout on présente une caractéristique de base des suspensions : la fraction volumique solide  $\phi$ , un paramètre physique représentant la quantité de particules solide dispersée dans la phase liquide. La fraction volumique est définie comme le rapport du volume des particules solides par le volume totale de la suspension :

$$\phi = \frac{\Omega_s}{\Omega_s + \Omega_l} \quad (1.47)$$

où  $\Omega_s$  représente le volume de la phase solide et  $\Omega_l$  celui de la phase liquide. En fonction de la fraction volumique, les interactions interparticulaires et entre les particules et le fluide suspendant ne seront pas identiques. Ce qui conduit à distinguer deux principaux régimes : le régime dilué et le régime non dilué.

#### 1.3.4.1 Régime dilué

Dans le régime dilué, l'écoulement du fluide suspendant autour d'une particule n'est pas perturbé par celui des autres particules et *vice versa*. C'est comme si les particules étaient seules dans le fluide suspendant. Toutefois la présence des inclusions solides perturbent localement l'écoulement du fluide et induit une dissipation d'énergie, donc une augmentation de la viscosité  $\eta$  de la suspension par rapport à la viscosité  $\eta_0$  du fluide suspendant. Le modèle d'Einstein [64] permet d'écrire l'expression reliant  $\eta$  et  $\eta_0$  dans le cas de particules sphériques dispersées dans un fluide newtonien avec  $\phi \ll 1\%$  :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi). \quad (1.48)$$

Ici la seule interaction possible entre les particules solides considérée est la répulsion stérique.



### 1.3.4.2 Régime non dilué

Dans le régime non dilué, la perturbation de l'écoulement autour d'une inclusion rigide se propage et perturbe également l'écoulement autour des autres inclusions et *vice versa*. Les particules sont soumises à des interactions hydrodynamiques mutuelles qui complexifient le champs de vitesse dans la suspension accompagnée d'augmentation significative de la viscosité. Le modèle de Krieger-Dougherty [65] permet de relier la viscosité  $\eta$  de la suspension à celle du fluide suspendant  $\eta_0$  :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-2.5\phi_c}. \quad (1.49)$$

où  $\phi_c$  représente la fraction volumique critique à laquelle la viscosité de la suspension diverge.

En tant que systèmes colloïdaux, les suspensions non diluées de CB présentent un comportement macroscopique complexe résultant des interactions colloïdales entre particules et/ou des interactions hydrodynamiques. Ceci est différent du comportement relativement simple des suspensions de particules non browniennes qui dépend essentiellement de l'hydrodynamique (du moins pour des concentrations inférieures à la concentration critiques  $\phi_c$ ) et qui sont décrites relativement bien uniquement à partir de la donnée de la viscosité du fluide suspendant  $\eta_0$  et de la concentration  $\phi$  comme en témoigne les expressions 1.48 et 1.49. Pour des fractions volumiques relativement faibles (typiquement quelques pour cent) considérées dans le régime dilué dans les cas des suspensions de particules non browniennes, les suspensions de CB se comportent plutôt comme des pâtes, des fluides à seuils. En effet les particules de CB, soumises aux mouvements brownien et aux forces attractives de VdW s'agrègent et pour une concentration suffisamment importante forment un réseau de particules qui s'étend dans l'ensemble du contenant [38] [66]. Ce réseau de particules formé, piège le fluide suspendant et confère à la suspension un comportement « solide » capable de supporter des contraintes supérieures à son propre poids. C'est le régime solide de la suspension de CB. Toutefois, si une contrainte suffisamment importante ( $\tau \geq \tau_c$ ) pour casser le réseau formé est appliquée, le CB s'écoule dans son régime liquide [67].

### 1.3.4.3 Rhéoépaississement des dispersions de CB dans de l'huile minérale

Negi et Osuji [68] ont montré en mesurant les évolutions de  $G'$ , pour une dispersion de CB dans un mélange d'huile minérale et de tétradécane, qu'une fois l'écoulement arrêté le réseau se reforme assez rapidement et évolue de manière relativement lente avec le temps de repos. En revanche Osuji et al. [52] montrent que le module élastique augmente significativement avec le précisaillement (Figure 1.14b). Les suspensions de CB se comportent donc comme des fluides à seuil, dont les propriétés dépendent significativement de l'histoire des déformations du matériau, et en particulier du précisaillement [60]. Dans cet ordre d'idée, des comportements originaux ont été mis en évidence dans le régime liquide des dispersions de CB. Osuji et al. [52] ont observé que pour  $\dot{\gamma}$  entre 100 et 1000 s<sup>-1</sup> lors d'une rampe en gradient de vitesse, les dispersions de CB dans le mélange d'huile minérale et de tétradécane se comportaient comme des fluides rhéoépaississants avant de retrouver un comportement rhéofluidifiant au delà (Figure 1.14a). À l'aide d'un couplage de rhéométrie et de mesures microscopiques, ils attribuent ce comportement à la nature d'agrégats des particules de CB. En effet, pour des faibles cisaillements le matériau s'écoule, mais les interactions attractives restent suffisamment

fortes pour permettre aux agrégats de s'interpénétrer et de former des flocs de CB (Figure 1.15a) avec un faible volume apparent. En revanche, aux forts cisaillements ces flocs de CB se brisent et s'érodent (Figure 1.15b), augmentant ainsi le volume effectif de CB en suspension et engendrant l'augmentation de la viscosité. Le rhéoépaississement est donc le résultat de la réduction de la taille des flocs par le cisaillement et l'augmentation de la concentration volumique effective des particules due à leurs structures d'agrégats.

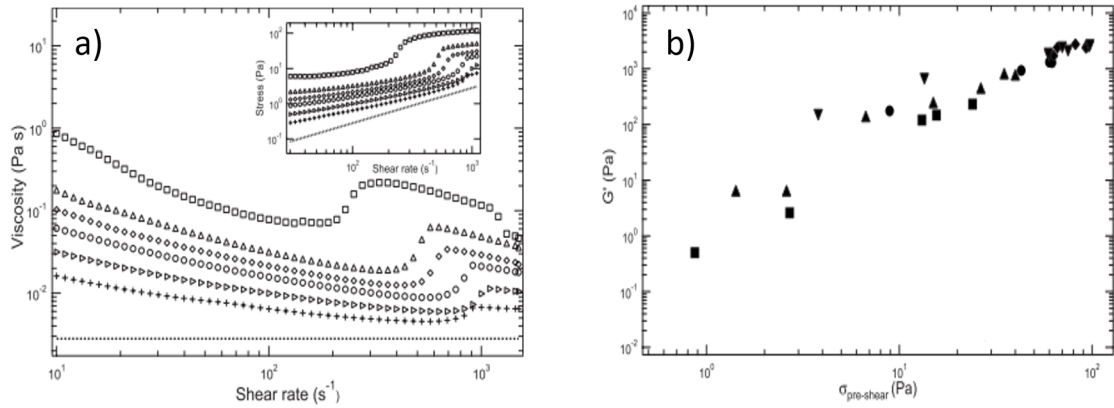


FIGURE 1.14 – a) Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes fractions volumiques : + 2%, ▷ 3%, ○ 4%, ◇ 5%, △ 6% et □ 8%. En insert, la contrainte de cisaillement est représentée en fonction du gradient de vitesse. b) Module élastique en fonction du pré-cisaillement pour différentes fractions volumiques : ■ 3%, ▲ 4%, ● 5%, ◆ 6% et ▼ 8% [52].

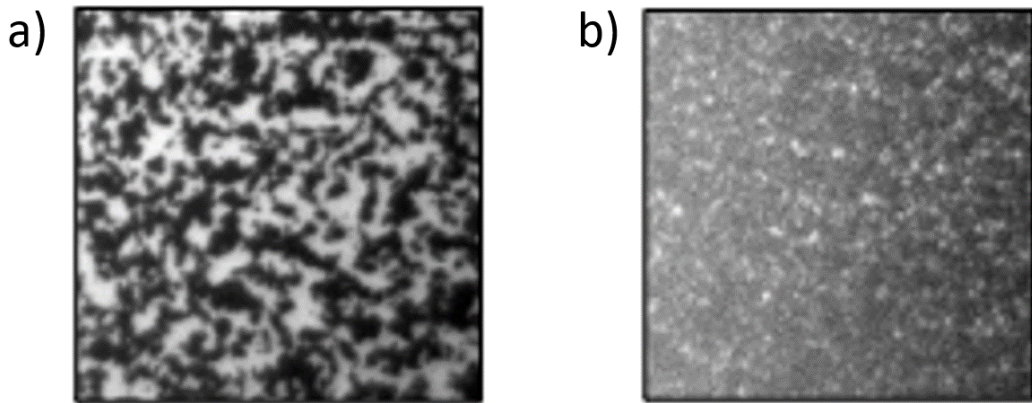


FIGURE 1.15 – Microstructure sous différent cisaillements en cellule plan-plan d'une dispersion de CB pour une fraction volumique  $\phi = 3\%$  a) 133 s⁻¹ et b) 1330 s⁻¹ [52].

#### 1.3.4.4 Rhéopexie des dispersions de CB dans de l'huile minérale

Ovarlez et al. [58], en étudiant le régime liquide et la transition liquide-solide des dispersions de CB dans de l'huile minérale, ont observé que plus l'on augmentait le pré-cisaillement, plus la contrainte seuil  $\tau_c$  du matériau augmentait. Le matériau présentait



donc un seuil de contrainte ajustable en fonction du précisaillement. Ainsi ils ont pu permettre au matériau de s'écouler à des seuils très faibles, en lui faisant subir une histoire mécanique où ils abaissaient progressivement la contrainte (Figure 1.16a). Ce

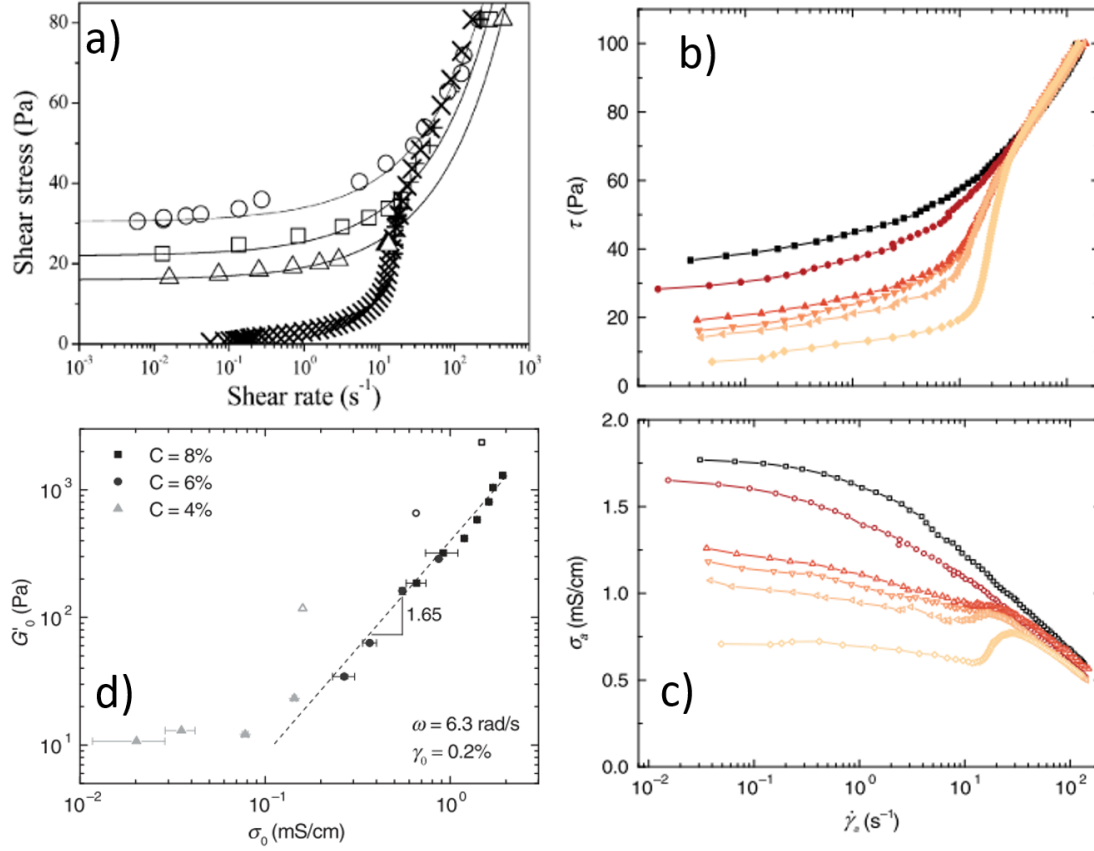


FIGURE 1.16 – a) Courbes d'écoulements issues de fluage pour trois différents précisaillements ( $\circ$  80.9 Pa,  $\square$  35.9 Pa,  $\triangle$  24.7 Pa) et courbe d'écoulement issue d'un abaissement progressif des niveaux de contraintes en stationnaire ( $\times$ ) [58]. Rampes en contraintes de 100 à 0 Pa ( $\Delta\tau = 1$  Pa) pour différentes vitesses de rampes (de haut en bas  $\Delta t$  par point vaut 1, 6, 15, 21, 30, et 120 s) : b) Courbes d'écoulement et c) Courbes de conductivité  $\sigma$  en fonction du cisaillement  $\dot{\gamma}$  correspondant. d) Mesures de  $G'$  VS  $\sigma$ , 90 min après les rampes de contrainte précédentes (b et c) pour différentes concentrations massiques. Les symboles ouverts représentent le cas où la contrainte a été abaissée instantanément de 100 à 0 Pa avant les mesures [69].

comportement antithixotrope ou rhéopectique serait également lié à la forme spécifique des agrégats de CB confirmant ainsi l'analyse d'Osui et al. [52]. De plus, à l'aide de couplage de rhéométrie et de mesures de conductivités électriques sur les dispersions identiques de CB, Helal et al. [69] ont montré que l'histoire en cisaillement du matériau permettait d'ajuster non seulement les propriétés mécaniques, *i.e.*  $\tau_c$  et  $G'$  (Figures 1.16b et 1.16d), mais aussi simultanément les propriétés électriques telles que la conductivité (Figure 1.16c). Ceci suggère donc que la structure des suspensions de CB peut être ajustée à volonté, moyennant toutefois une histoire d'écoulement appropriée, du moins pour des dispersions de CB dans de l'huile minérale.

### 1.3.4.5 Le cisaillement induit la formation de structures suivant la vorticité dans les suspensions de CB

Toujours dans le cadre de l'étude du régime liquide des dispersions de CB dans de l'huile minérale, mais cette fois-ci aux faibles cisaillements et dans des géométries suffisamment confinées, il a été observé à l'aide d'un couplage rhéométrie et microscopie la formation de structures (Figure 1.17) dans la direction de la vorticité [70] [57]. Ce

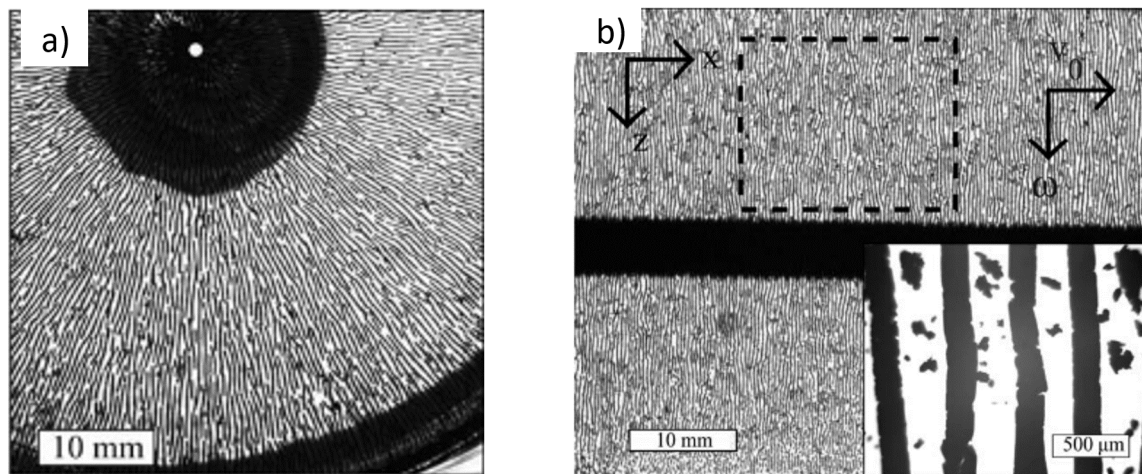


FIGURE 1.17 – a) Cisaillement induisant la formation de structures selon la vorticité dans une géométrie en rotation (cellule plan-plan) pour une suspension de CB à  $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$  et  $h = 250 \text{ } \mu\text{m}$ . b) Structures de CB dans une géométrie en translation avec  $\dot{\gamma} = 1.34 \text{ s}^{-1}$  et  $h = 170 \text{ } \mu\text{m}$ . La flèche  $v_0$  indique la direction du cisaillement et la flèche de  $\omega$  la direction de la vorticité. La zone en pointillés représente la partie considérée lors des mesures optiques. Au milieu de l'image on observe la vis sans fin utilisée pour entraîner le système. L'encart montre les structures visualisées grâce à un objectif de microscope [57].

phénomène de structuration sous écoulement a été mis en évidence pour différents systèmes attractifs, comme les suspensions de laponite [71], les suspensions de nanotube de carbone [72] et des émulsions attractives [73]. En remarquant que la différence des contraintes normales était généralement non nulle pour ces systèmes, il a été suggéré que la formation de structures dans la direction de la vorticité résultait d'une instabilité élastique. Cette instabilité, *a priori* similaire à l'effet Weissenberg [74] mais localisée, est due au fait que les particules constituent un domaine viscoélastique immergé dans un fluide suspendant newtonien [57; 72; 73]. Plus récemment des études numériques et expérimentales ont permis d'établir un diagramme de stabilité universelle de ce phénomène pour différents types de systèmes attractifs, en proposant un scénario physique générale dans lequel le couplage de l'hydrodynamique autour des floes de particules attractives et les conditions limites de confinement induisent la formation périodique de ces rouleaux dans la direction de la vorticité [75].

### 1.3.4.6 Transition solide-liquide des suspensions de CB : Fluidification

Finalement, Gibaud et ses collaborateurs à l'ENS de Lyon se sont largement intéressés à la transition solide-liquide des suspensions de CB. Ils ont observé que la mise en écoulement des suspensions de CB au moyen d'une contrainte constante [24] ou oscillante [59] n'était pas abrupte (Figure 1.18a) mais caractérisée par une fluidification

« retardée » : il existe un régime transitoire pendant lequel la microstructure « s'effrite » progressivement, avant de s'écouler totalement au bout d'un temps de fluidification qui décroît de manière exponentielle avec la contrainte appliquée [76] [77]. En couplant la

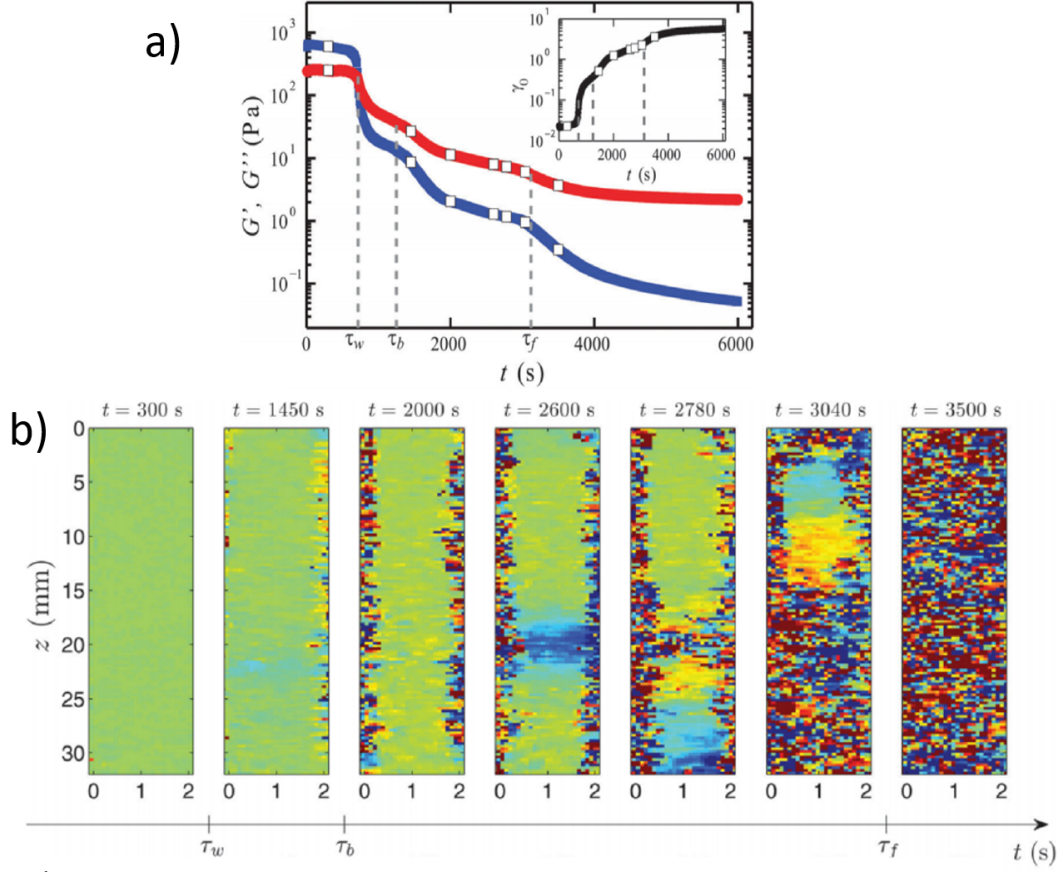


FIGURE 1.18 – a) Fluidification d'une suspension de CB en appliquant une contrainte oscillante d'amplitude et de fréquence fixes. Évolution temporelle du module élastique  $G'$  (en bleu) et du module visqueux  $G''$  (en rouge). La suspension se comporte initialement comme un solide ( $G' > G''$ ), semble céder ( $G' = G''$ ) à  $t = \tau_w$  et finalement s'écoule comme un liquide ( $G' < G''$ ). En insert on a l'évolution de l'amplitude de déformation avec le temps. b) Images des champs de déplacement  $\Delta(r, z, t)$  enregistrés pendant l'application de la contrainte oscillante par imagerie ultrasonore :  $t = \tau_w$  la suspension cède au parois ; à  $t = \tau_b$ , la suspension est complètement fluidifiée au niveau des parois ; la fluidification se propage par érosion à l'intérieur de l'échantillon qui se fluidifie complètement pour  $t = \tau_f$  [78].

rhéométrie avec des mesures ultrasonores donnant accès au champ de déformation dans l'échantillon de CB, ils ont montré que ce processus de fluidification était hétérogène spatialement (Figure 1.18b) et dépend des conditions aux limites (rugosité des surfaces) [24; 59; 79]. Dans le cas des surfaces rugueuses, ils ont observé la présence d'une échelle de temps supplémentaire associée au régime de fluage qui décroît comme une loi de puissance de la contrainte visqueuse, la différence entre la contrainte appliquée et la contrainte seuil [79].

On constate donc une abondante littérature de l'étude rhéologique des dispersions de CB dans les huiles minérales. Cependant, en ce qui concerne les dispersions de CB dans de l'eau nous ne connaissons à ce jour que les travaux d'Hélène Parant [66], qui

caractérisent assez rapidement le comportement rhéologique des suspensions aqueuses de CB : quelques courbes d'écoulements *via* des rampes et des mesures de  $G'$  au moyen de balayages en fréquence et en contrainte. Par ailleurs, en dépit de l'abondance des études rhéologique et électrochimique des dispersions de CB en milieu non aqueux et de l'ensemble de phénomènes originaux observés dans le régime liquide, lors de la transition liquide-solide et de la transition solide-liquide, il apparaît que le régime solide en lui-même a été très peu exploré, en dehors de quelques mesures de  $G'$  dans le domaine linéaire. Ce constat, valable pour le régime solide des suspensions de CB, est plus généralement valable pour le régime solide des fluides à seuil. Dans ce manuscrit nous essaierons de décrire le régime liquide et solide des suspensions aqueuses de CB, mais il importe au préalable de passer en revue l'état de connaissance actuel du régime solide des fluides à seuil. C'est ce que nous faisons donc dans la section suivante.

## 1.4 Fluides à seuil : des solides amorphes

Les fluides à seuil regroupent une grande variété de matériaux tant au niveau de leurs applications que de leurs natures ou composition physico-chimiques. On trouve par exemple des pâtes alimentaires, des boues de forage, des produits cosmétiques, des encres, du béton, etc. D'un point de vue physico-chimique, on retrouve parmi les fluides à seuil des suspensions colloïdales, des émulsions concentrées, des mousses, etc. En dépit de cette diversité physico-chimique, traduisant une diversité micro-structurale, les fluides à seuils présentent des comportements macroscopiques similaires, ce qui est à la fois intrigant et intéressant tant d'un point de vue industriel que fondamental. Considérons par exemple l'existence de la contrainte seuil  $\tau_c$  délimitant les régimes solide et liquide, le scénario générique admis quand à son origine, est la formation à partir d'une concentration en particules suffisante  $\phi_c$ , d'un réseau<sup>6</sup> de la phase dispersée dans la phase continue (Figure 1.19a). Ce réseau de particules désordonnées et « coincées »

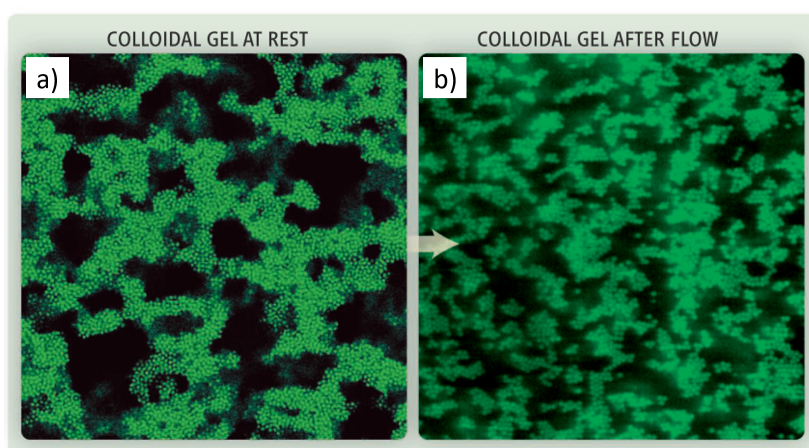


FIGURE 1.19 – Visualisation directe de la structure d'un gel colloïdal thixotrope. a) Au repos les particules du gel forment un réseau percolé, la contrainte seuil du gel est de  $\approx 5$  Pa. b) Tout de suite après l'arrêt d'un écoulement, la structure a été réduite en de petits agglomérats. Le gel ne présente alors pas de seuil mesurable. Extrait de [80].

confère au matériau des propriétés de solides amorphes (absence d'ordre à moyenne et

6. Le réseau formé, dépend de la nature des particules, des liens et/ou des interactions entre les particules et de leurs organisations spatiales qui varient d'un système à un autre.



grande distance), capable de supporter des contraintes non nulles. Les fluides à seuil sont ainsi désignés comme des matériaux solides « mous » (soft-jammed systems) [81–83]. Sous l'action d'une contrainte suffisamment importante, les particules formant le réseau peuvent se réarranger, entraînant la rupture du réseau (Figure 1.19b), ce qui permet l'écoulement du matériau. Ces caractéristiques des fluides à seuil ont par ailleurs suggéré à Liu et Nagel [82] une analogie avec d'autres types de système coincés comme les verres par exemple, où la température remplace la contrainte.

### 1.4.1 Régime liquide : comportements et phénomènes génériques

En étudiant la rhéologie des fluides à seuil dans leur régime liquide, d'autres comportements génériques ont également été observés et ont fait l'objet de plusieurs investigations [84]. Par exemple la description standard de base des courbes d'écoulement des fluides à seuil est le modèle de Herschel-Bulkley (où Bingham pour certaines applications)[83; 84]. Ce modèle phénoménologique rend bien compte du comportement en écoulement stationnaire d'une diversité (d'un point de vue micro-structural) de fluides à seuil, sur de grande gammes de gradient de vitesse (plusieurs décades typiquement entre 4 et 5). Plusieurs modèles mettant en jeu différents processus (saut hors d'un puits énergétique [85] [86], relaxation locale de contrainte [87],...) ont été proposés afin de tenter d'expliquer de manière générique l'écoulement des suspensions. Dans le modèle SGR de Sollich et al. [85] par exemple, les particules en interactions forment un environnement énergétique fait de puits de potentiel. Les éléments du matériau peuvent sortir de ces puits énergétiques sous l'action d'une déformation élastique locale ou le « bruit » généré par le saut d'un puits des autres particules. L'état du système est alors décrit par une distribution de probabilité  $P(E, \gamma, t)$  de trouver la particule dans un puits d'énergie  $E$ , sous la déformation  $\gamma$  à l'instant  $t$ . Sous l'effet du cisaillement la particule peut sortir du puits de potentiel d'énergie  $E$  successivement. Ce modèle rend bien compte *a priori* du comportement rhéofluidifiant des suspensions [88] et prédit sous certaine condition l'existence d'une contrainte seuil [89], mais ne permet pas de décrire de manière complète la rhéologie des pâtes et les structures spatiales [90]. Cependant, comme le fait remarquer Coussot[1], la complexité grandissante avec le gradient de vitesse du mouvement relatif des éléments et de la trajectoire des particules au sein du réseau d'interaction rend difficile l'établissement d'une théorie unifiée simple. L'origine physique du modèle de Herschel-Bulkley ainsi que la prédiction des paramètres connaissant la physico-chimie des matériaux n'est à ce jour pas connue, bien que le modèle soit largement utilisé en pratique.

Le glissement est un autre comportement générique mais pas intrinsèque, observé dans les fluides à seuil. Plusieurs investigations ont été réalisées pour essayer de comprendre par exemple comment le glissement était relié à la microstructure des matériaux et aux caractéristiques physico-chimiques des parois [13; 91–93].

On pourrait mentionner également la thixotropie des fluides à seuil, bien que les fluides à seuil thixotropes<sup>7</sup> soient depuis quelques temps considérés comme une catégorie de fluide à seuil distincte des fluides à seuil « simples » [18; 83]. Plusieurs modèles macroscopiques ont été proposés [94; 95]. Ils reposent essentiellement sur le principe d'un couplage entre la loi de comportement  $\tau = f(\dot{\gamma})$  et une équation cinétique  $d\lambda/dt = g(\lambda, t)$ , décrivant la variation d'un paramètre de structure  $\lambda$  avec l'histoire de

7. La thixotropie correspond plutôt à une propriété générique d'une classe de fluides à seuil.

l'écoulement. La fonction  $g$  diffère selon les modèles proposés. Mais dans plusieurs de ceux-ci elle est construite en considérant que l'état du paramètre  $\lambda$  résulte d'une compétition entre la tendance du matériau à se restructurer pour de faibles gradients de vitesse et à se déstructurer en écoulement sous l'action de forts gradients de vitesse [84].

Le fait que les fluides à seuil possèdent des comportements rhéophysiques similaires, en dépit de leurs microstructures très différentes, laisse suggérer qu'une description détaillée à l'échelle individuelle des particules n'est pas adéquate, mais au contraire qu'il faille considérer l'existence de mécanismes génériques à une échelle intermédiaire entre l'échelle mésoscopique des particules et celle macroscopique du matériau [85; 87; 89].

### 1.4.2 Régime solide : absence d'investigations expérimentales

Il est intéressant de remarquer que contrairement aux nombreuses études réalisées dans le régime liquide, il n'existe quasiment pas d'étude expérimentale du régime solide visant à mesurer des lois de comportement mécanique statique. Or une complète description du régime solide permettrait *a priori* de mieux comprendre la transition solide-liquide et/ou de prédire des valeurs de seuil de contrainte et de déformation critique des matériaux. Par ailleurs, l'analogie entre le comportement dans le régime solide des fluides à seuil (matériaux amorphes mous) et le comportement des solides amorphes « durs » (verre métallique, plastique,...) permet d'apporter des éléments de réponse sur l'origine physique de la plasticité dans ces derniers, qui restent très difficiles d'accès expérimentalement (échelle atomique) tandis que les éléments des fluides à seuil à l'échelle mésoscopiques sont plus facilement accessibles par l'expérience [96] [97]. Tous ces éléments, associés à la présence de comportement et de phénomènes génériques dans le régime liquide des fluides à seuil légitiment, la question de l'existence ou non d'un comportement statique générique des fluides à seuil dans leurs régimes solides [98].

Dès les premiers modèles théoriques pour tenter de décrire les fluides à seuil, il a été généralement fait abstraction du régime solide en le considérant uniquement comme un solide rigide [99; 100]. Oldroyd est le premier à proposer un comportement Hookéen élastique linéaire en dessous du seuil [101] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \tau = G\gamma & \text{si } \tau \leq \tau_c \\ \left( \frac{|\tau| - \tau_c}{|\tau|} \right) = \eta\dot{\gamma} & \text{si } \tau > \tau_c \end{array} \right. \quad (1.50)$$

où  $G$  est le module de cisaillement,  $\eta$  la viscosité de Bingham. Ce modèle présente toutefois une discontinuité dans la courbe de la contrainte en fonction de la déformation, au niveau de la déformation critique  $\gamma_c$  [102]. En effet lorsque  $\gamma \rightarrow \gamma_c^-$ ,  $\tau \rightarrow \tau_c$  et lorsque  $\gamma \rightarrow \gamma_c^+$ ,  $\tau \rightarrow \tau_c + \eta\dot{\gamma}$  car la première équation de (1.50) relie  $\tau$  à  $\gamma$  tandis que la seconde relie  $\tau$  à  $\dot{\gamma}$ . En considérant que la déformation lors de la transition solide-liquide devrait être continue, la plupart des modèles théoriques se sont dans ce domaine intéressés à une meilleure prédiction des caractéristiques de la transition solide-liquide [102–104].

Considérons à titre d'exemple, la loi de comportement des fluides élastoviscoplastiques proposée par Saramito [102]. Afin de résoudre le problème de la discontinuité dans la courbe  $\tau = f(\gamma)$  du modèle initial de Oldroyd, Saramito a d'abord réutilisé un modèle d'Oldroyd-B qui considère que la contrainte totale s'écrit  $\sigma = \eta\dot{\gamma} + \tau$  où  $\tau$  représente la composante élastique et  $\eta$  la viscosité du solvant. Dans le modèle visco-élastique d'Oldroyd-B, la contrainte élastique  $\tau$  vérifie l'équation  $\lambda d\tau/dt + \tau = \eta_m\dot{\gamma}$ .

Finalement, Saramito a proposé l'équation suivante qui est une combinaison de l'équation d'Oldroyd-B et de fluide à seuil de Bingham :

$$\lambda \frac{d\tau}{dt} + \max \left( 0, \frac{|\tau| - \tau_c}{|\tau|} \right) \tau = \eta_m \dot{\gamma} \quad (1.51)$$

L'équation 1.51 ainsi définie assure une continuité lors de la transition solide-liquide au niveau du seuil. En effet on peut réécrire cette équation comme :

$$\begin{cases} \lambda \frac{d\tau}{dt} = \eta_m \dot{\gamma} & \text{si } \tau \leq \tau_c \\ \lambda \frac{d\tau}{dt} + \tau = \eta_m \dot{\gamma} + \tau_c & \text{si } \tau > \tau_c. \end{cases} \quad (1.52)$$

Dans ces conditions, on voit bien que quand  $\tau \rightarrow \tau_c$  par la droite ou par la gauche on trouve la même équation donc la même solution en  $\tau_c$ , d'où la continuité. On note par ailleurs que lorsque  $\tau \leq \tau_c$ , la contrainte totale s'écrit  $\sigma = \frac{\eta_m}{\lambda} \gamma + \eta \dot{\gamma}$  : le régime solide est donc décrit par un solide de Kevin-Voigt d'élasticité  $G = \frac{\eta_m}{\lambda}$ . La modélisation mécanique correspondant à l'équation 1.51, est représentée sur la figure 1.20a, ainsi que la réponse au test de fluage au dessus et en dessous du seuil (Figure 1.20b).

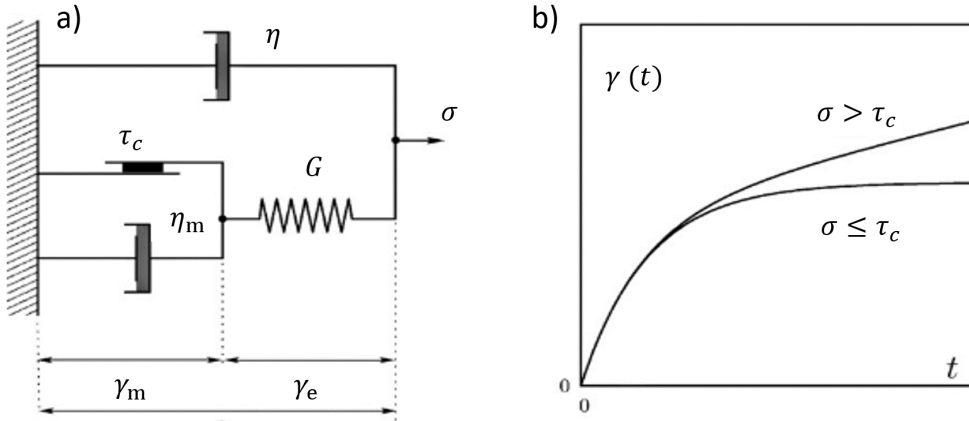


FIGURE 1.20 – a) Modèle élasto-viscoplastique proposé par Saramito (équation 1.51). La déformation de l'ensemble des éléments est conditionnée par la contrainte  $\tau_c$  du patin frottant. Pour  $\tau \leq \tau_c$  on a le solide de Kevin-Voigt, au-dessus tous les éléments se déforment et le matériau s'écoule. b) La réponse en déformation, lorsqu'une contrainte est appliquée en dessous et au dessus du seuil. Extrait de [102].

Le modèle de Saramito a donc l'avantage de décrire de manière continue la transition solide-liquide des fluides à seuil, en plus de vérifier les principes thermodynamiques [102; 105]. Cependant, comme la plupart des modèles théoriques, le régime solide des fluides à seuil est décrit de manière assez simple, soit par un solide Hookéen élastique linéaire ou par un solide viscoélastique de Kevin-Voigt (voir [102] qui dresse un résumé assez détaillé de ces différents modèles). Dans le même ordre d'idée, Tsamopoulos et al. [105] ont intégré le concept de « Kinematic Hardening » au modèle de Saramito pour pouvoir décrire correctement la dissipation visqueuse lors de la transition solide-liquide dans une simulation numérique d'expériences de LAOS<sup>8</sup> en déformation. Ce

8. Pour Large Amplitude Oscillation Shear en anglais, désigne des test rhéométriques oscillatoires avec des amplitudes en déformation choisis hors du régime linéaire.

concept introduit récemment dans les fluides à seuil par l'équipe de McKinley [106; 107] et issu de la théorie de plasticité, considère que le matériau lors d'expériences en oscillation comme ceux de LAOS subit des réarrangements structuraux entraînant la variation du seuil. Un seuil effectif  $\tau_{c,eff}$  dépendant de  $\tau_c$  est alors introduit.  $\tau_{c,eff}$ , varie dynamiquement avec les réarrangements structuraux au moyen d'un paramètre d'évolution  $A$  qui lui-même vérifie une équation cinétique [105].

Enfin, au niveau expérimental, on peut noter des études détaillées du comportement mécanique des fluides à seuil dans le régime solide, mais ceux-ci se focalisent essentiellement sur l'aspect dynamique, dans les expériences de fluage [79; 108; 109] et dans les mécanismes de vieillissement des fluides à seuil [108; 110; 111].

### 1.4.3 Physique des évènements élastoplastiques dans les solides amorphes

Nous avons vu que les fluides à seuil dans leur régime solide ont un comportement de solides amorphes mous. De manière similaire aux solides amorphes dur qui au delà d'une certaine contrainte se fracture, les fluides à seuils possèdent une contrainte seuil au delà de laquelle le matériau se déforme indéfiniment, c'est à dire s'écoule comme un liquide. Dans leur régime solide, pour des contraintes  $\tau \ll \tau_c$  (aux très faibles déformations) le comportement mécanique des fluides est bien décrit par la théorie du solide élastique linéaire. En revanche cela n'est plus le cas lorsqu'on se rapproche du seuil de contrainte. L'application d'une contrainte  $\tau$  induit une déformation qui ne se résorbe pas complètement lorsque l'on arrête la contrainte. Cette déformation persistante est désignée sous le terme de déformation résiduelle ou plastique  $\gamma_p$ . Dans ces conditions, on écrit la déformation  $\gamma$  résultant de l'application de la contrainte comme la somme d'une composante élastique et plastique :  $\gamma = \gamma_e + \gamma_p$ . Cette écriture du comportement à l'échelle macrosocopique ne rend cependant pas compte directement des mécanismes microscopiques ou mésoscopique à l'œuvre dans le matériau.

Argon et Kuo [112] ont noté lors d'expériences de cisaillement sur un radeau de bulles de mousses bidisperses bidimensionnelles analogues à la structure des verres métalliques, des réarrangements rapides et localisés de bulles. Dans ces travaux pionniers, ils s'inspirent de la plasticité dans les solides cristallins (ordonnés) qui résulte des déplacements des défauts appelés dislocations pour attribuer la plasticité dans les solides amorphes à des réarrangements de structure de taille plus grande que l'atome et la molécule (échelle microscopique). Princen quelques années plus tard dans ces travaux théoriques sur le cisaillement des émulsions concentrées bidimensionnelles utilisera également la notion de réarrangement, se manifestant par des échanges de voisins entre quatre gouttelettes désignés sous le nom d'évènement T1 [113]. Depuis les réarrangements localisés ont pu être observés expérimentalement dans différents systèmes amorphes tels que les mousses [114], les émulsions concentrées [115] et les suspensions colloïdales [116], et numériquement pour des matériaux amorphes durs comme les verres métalliques [117], les verres de silicium [118], etc. Il semble donc exister un consensus quand au fait que la plasticité dans les matériaux amorphes résulte de réarrangements rapides et localisés dans les matériaux.

Ce consensus sur l'origine de la plasticité dans le solides amorphes a permis l'émergence des modèles élasto-plastique(MEP) pour tenter de décrire certains phénomènes microscopiques liés aux réarrangements, ou des comportement macroscopique comme les lois de comportement en écoulement stationnaire. Le principe générale de ces mo-



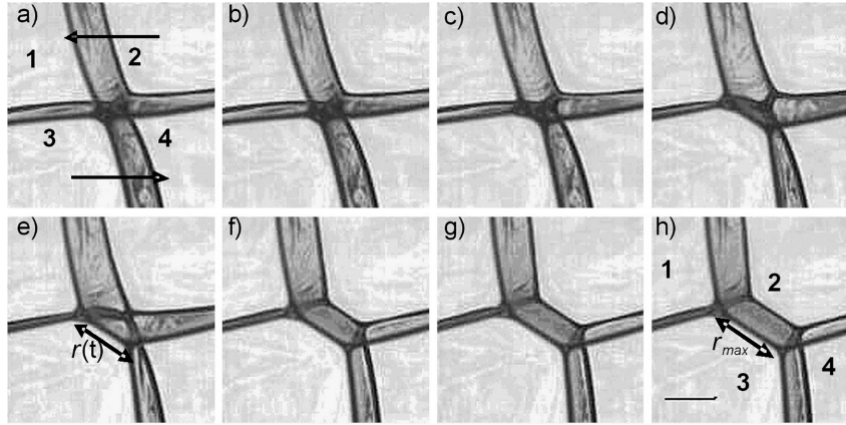


FIGURE 1.21 – Évènement plastique : séries d'images (0.2 s entre chaque image) montrant la dynamique des réarrangements dans une mousse sous cisaillement correspondant à un évènement T1, 2 et 3 initialement non voisins en a) finissent voisin en h). Extrait de [114].

dèles élastoplastiques est quasiment le même. Le matériau est divisé en plusieurs blocs (de la taille d'un évènement plastique) contenant quelques particules élémentaires du matériau. Ces blocs sont initialement élastiques (i). Lorsque le matériau est soumis à un forçage extérieur, en raison du caractère hétérogène des matériaux amorphes, la distribution de contrainte qui n'est pas homogène dans le matériau induit localement la rupture de certain blocs qui relaxent plastiquement pendant un certain temps, c'est l'évènement plastique (ii). Cette relaxation plastique est accompagnée d'une redistribution des contraintes dans tout le milieu, donnant lieu à des interactions élastiques longues portées entre les différents blocs et des phénomènes d'avalanches (iii). Et puis finalement le bloc peut au bout d'un certain temps retourné dans l'état élastique (iv) [97].

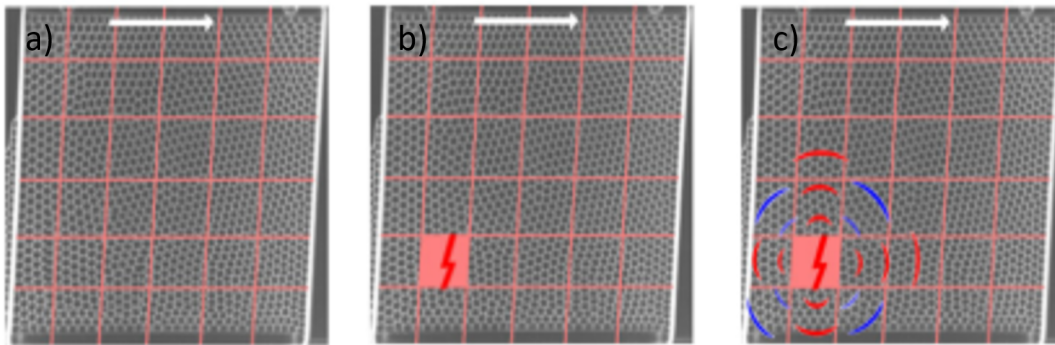


FIGURE 1.22 – Illustration sur une mousse bidimensionnelle des trois étapes principales de la description de la plasticité dans les modèle élastoplastiques : a) réponse élastiques des blocs, b) rupture et relaxation plastique du bloc coloré (évènement plastique) et c) redistribution de la contrainte dans le milieu. Extrait de [96].

Il existe deux approches principales dans les MEP, l'approche « champs moyen » où les interactions élastiques entre les blocs ne sont pas traitées explicitement, mais approché en considérant le bloc isolé de son entourage [96]. On n'a donc pas de résolution spatiale. Ce sont les modèles tels que Soft Glassy Rheology (SGR) [85] dont nous avons déjà parlé précédemment, Shear Transformation Zone (STZ) [119] et Hébraud-Lequeux [87]. Et puis il existe des modèles résolu spatialement où l'on traite explicitement la redistribution de contrainte sous forme d'une propagation élastique, en définissant un

propagateur des ondes élastiques dont la forme dépend du modèle utilisé [90]. Ces modèles se sont intéressés à l'écoulement stationnaire de fluides à seuil, en essayant d'expliquer l'origine du modèle de Herschel-Bulkley, d'expliquer les phénomènes de bandes de cisaillement dans les écoulements hétérogènes [97]. Plus généralement ces modèles ainsi que les simulations atomistiques se sont intéressés aux phénomènes d'avalanche dans la transition vers la rupture en mettant en évidence une distribution en loi de puissance de celle-ci pour différents systèmes [120]. À la notion de coopérativité dans les solides amorphes, le fait que le comportement macroscopique résulte non d'un seul événement plastique mais de leurs mouvements collectifs et entraînant parfois des comportements non locaux dans certaine configuration d'écoulement [121]. Globalement, les simulations numériques et les approches théoriques liées à la plasticité dans les fluides à seuil s'intéressent soit à une meilleure compréhension ou description par certains outils des processus physiques microscopiques, soit à tenter de relier ces événements microscopiques au comportement macroscopiques en écoulement stationnaires ou à la criticalité de la transition mais pas à notre connaissance à un comportement macroscopique dans le régime solide des fluides à seuil.

Parmi les études expérimentales de la plasticité dans les fluides à seuil, on peut mentionner les travaux de Hébraud et collaborateurs [122] qui au moyen de la diffusion dynamique multiple de la lumière ont pu fournir des informations sur les déplacements réversibles et les réarrangements irréversibles dans les émulsions concentrées soumis à des cisaillements oscillants en déformation. Ils observent en particulier que les écoulements surviennent lorsqu'environ 4% des gouttelettes du matériau subissent des réarrangements. Schall et al. [116] ont pu expérimentalement observer en 3D, à l'aide d'expérience en microscopie confocale dans des suspensions colloïdales denses de billes de silice, la présence de zone localisée et irréversible de cisaillement (STZ) dans le matériau pendant des expériences de cisaillement. En particulier ils observent dans une autre publication [123] sur des suspensions colloïdales denses de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) que la rupture est précédée par un accroissement de clusters de déformation non affine qui percolent à la rupture.

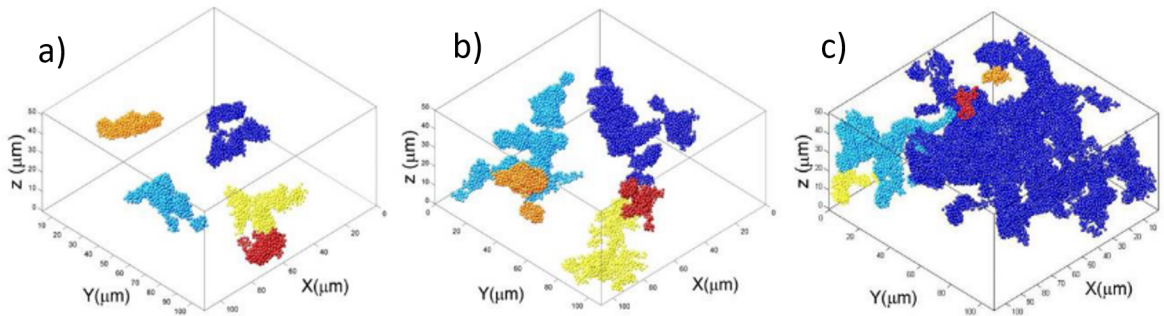


FIGURE 1.23 – Transition vers la rupture observée à l'échelle microscopique dans une suspension colloïdale dense de PMMA. L'évolution de clusters non affines en fonction des différentes déformations de cisaillement a) 2.1%, b) 4.9% et c) 10% correspondant à la percolation des clusters et la rupture. Extrait de [123].

Malgré ces éléments assez riches sur la phénoménologie de la plasticité dans les matériaux amorphes, le comportement mécanique globale des matériaux dans leur régime solide n'est en général pas relié à ces observations. D'autre part, d'un point de vu pu-

rement macroscopique les tests rhéométriques standard utilisés dans l'étude du régime solide des fluides à seuil, comme les tests oscillatoires de balayage en fréquence, en amplitude de déformation ou de contrainte et même les tests plus sophistiquée comme les LAOS ne permettent pas d'obtenir des informations claires entre le comportement mécanique et ces réarrangements microscopiques.

Dans ce contexte, on se propose d'étudier uniquement le régime solide de plusieurs fluides à seuil modèles (pas la transition solide-liquide) en reliant le comportement macroscopique (déterminé par des expériences mécaniques originales permettant de sonder la structure sous déformation et des protocoles permettant de distinguer des composantes élastiques et plastiques des matériaux) avec des événements plastiques [98]. On construit pour cela à l'aide d'observations expérimentales un modèle phénoménologique. L'approche de modélisation élastoplastique du régime solide des fluides à seuil mis en œuvre dans le cadre de ce manuscrit et dont les hypothèses reposent sur un ensemble d'observations expérimentales mécaniques macroscopiques est différente donc de l'approche de modèles élastoplastiques traditionnels présentés précédemment.

## 1.5 Plan de la thèse

Nous avons vu dans ce chapitre que les suspensions de CB dans des fluides suspendants autres que l'eau présentent, des comportements rhéologiques variés du fait de la forme particulière des éléments de CB et/ou d'interactions. Cependant, en raison du caractère hydrophobe des particules de CB on ne trouve quasiment pas d'étude rhéologique complète des dispersion de CB dans de l'eau. Notre but est donc d'étudier le comportement rhéologique des suspensions aqueuses de CB avec et sans ajouts de grains. Puisque les suspensions de CB sont *a priori* des fluides à seuil dont l'écoulement dépend de l'histoire de l'écoulement, cela nous a conduit à étudier plus en profondeur la transition solide-liquide des suspensions de CB et en général à mettre en place des procédures originales permettant d'étudier le régime solide des fluides à seuil. Le manuscrit de thèse est organisé en quatre grandes parties qui sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

Dans la première partie (chapitre 2), nous présenterons les différents matériaux que nous utiliserons en précisant leurs formulations et les protocoles de préparation, ainsi que les différentes techniques de caractérisation du noir de carbone. Dans un second temps nous présenterons les dispositifs de rhéométrie classique (rhéomètres et géométries) que nous avons utilisés pendant ces travaux de thèse en détaillant pour les géométries leurs caractéristiques, et le dispositif de vélocimétrie IRM utilisé en précisant son fonctionnement et la méthodologie permettant à partir des courbes de profils de vitesse de construire les courbes d'écoulement locales du matériau. Nous confirmerons la présence d'interactions colloïdales dans une suspension aqueuse de CB, en montrant l'absence de sédimentation au moyen de la mesure des profils de fraction volumique par IRM.

La seconde partie (chapitre 3), est consacrée à l'étude du comportement de fluides à seuil modèles (émulsion concentrée, gel à cheveux, bentonite et laponite) dans leur régime solide. Au moyen d'expériences de superposition et de protocoles de fluage originaux, nous étudions le comportement élastoplastique des différents matériaux et nous proposons un modèle élastoplastique générique à un seul paramètre permettant de dé-

crire le comportement élastoplastique de tous nos matériaux. Ce modèle fait le lien entre le comportement mécanique macroscopique du matériau et les événements plastiques locaux, en ce que sa phénoménologie repose sur un scénario impliquant des éléments élastoplastiques complétés par des hypothèses provenant d'observations expérimentales.

Après avoir étudié le comportement rhéologique des fluides à seuil modèles, nous étudierons notre matériau : les suspensions aqueuses de CB. Nous montrerons aux moyens de tests de rhéométrie classiques complétés par des tests de rhéométrie locale sous IRM, que dans le régime liquide les suspensions aqueuses de CB se comportent comme des fluides à seuils thixotropes « standards ». En revanche, dans leur régime solide, aux moyens des protocoles originaux utilisés pour les fluides à seuil modèles nous montrerons que les suspensions de CB se rigidifient sous l'effet de la déformation et que cela résulte essentiellement d'effets géométriques associés à des contacts entre particules de CB. Fort de ces connaissances sur le comportement des suspensions aqueuses de CB, nous terminerons cette troisième partie (chapitres 4 et 5) en étudiant l'impact de l'ajout de grains dans les suspensions aqueuses de CB. Nous montrerons que du fait des coincements (contacts) dans les suspensions aqueuses de CB (fluide suspendant), le seuil de contrainte et le module élastique dans le mélange avec les grains divergent beaucoup plus tôt que pour des mélanges avec des fluides à seuil modèles.

Dans la dernière partie (chapitre 6), puisque nous avons été amené à utiliser un additif (la gomme arabique) pour la préparation des suspensions de CB, nous présentons de manière détaillée le comportement en écoulement des suspensions aqueuses de gomme arabique ainsi que leurs caractéristiques spécifiques et singulières pour une solution de macromolécule (comportement newtonien, faible viscosité aux grandes concentrations) qui justifient ce choix. Cette étude nous permettra au passage de préciser les caractéristiques de l'écoulement des suspensions de gomme de xanthane, une autre gomme de la même famille que la gomme arabique aux comportements également singuliers pour une macromolécule, mais aux antipodes de la gomme arabique (fluide à seuil, forte rhéofluidification, rhéopexie).

## Bibliographie

- [1] Philippe Coussot. *Rhéophysique, la matière dans tous ses états*. EDP Sciences, cnrs edition, jan 2012. 6, 15, 26, 34
- [2] Christopher W. Macosko. *Rheology : Principles, Measurements, and Application*. Wiley, 1994. 8, 16
- [3] S Forest, M Amestoy, G Damamme, S Kruch, V Maurel, and M Mazière. *Mécanique des Milieux Continus*. Technical report, Ecole des Mines de Paris, Paris. 9
- [4] J-L Grossiord and D Quemada. Des concepts aux outils. In P. Coussot and J.-L. Grossiord, editors, *Comprendre la Rhéologie : De la circulation du sang à la prise du béton*, pages 9–31. Edp scienc edition, 2002. 9
- [5] Jennifer Fusier, Julie Goyon, Xavier Chateau, and Fabrice Toussaint. Rheology signature of flocculated silica suspensions. *Journal of Rheology*, 62(3) :753–771, 2018. 12

- [6] Guillaume Ovarlez and Xavier Chateau. Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(6) :1–14, 2008. 12
- [7] Xiao Zhang. *Glissement et élongation des fluides à seuil*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2019. 16
- [8] G. I. Taylor. Stability of a Viscous Liquid Contained between Two Rotating Cylinders. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 223 :289–343, 1923. 17
- [9] S. J. Muller, R. G. Larson, and E. S.G. Shaqfeh. A purely elastic transition in Taylor-Couette flow. *Rheologica Acta*, 28(6) :499–503, 1989. 17
- [10] E Guyon, J-P. Hulin, and L Petit. *Hydrodynamique physique*. Ulis, 2001 edition, 2001. 18
- [11] Philippe Coussot and Jean-Michel Piau. A large-scale field coaxial cylinder rheometer for the study of the rheology of natural coarse suspensions. *Journal of Rheology*, 39(1) :105–124, 1995. 18
- [12] Lucie Ducloué. *Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés*. PhD thesis, Université Paris-EST, 2015. 18
- [13] Michel Cloitre and Roger T Bonnecaze. A review on wall slip in high solid dispersions. *Rheologica Acta*, 56 :283–305, 2017. 18, 34
- [14] P. C.F. Møller, S. Rodts, M. A.J. Michels, and Daniel Bonn. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(4) :1–5, 2008. 18
- [15] G. Ovarlez, S. Rodts, X. Chateau, and Philippe Coussot. Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 48(8) :831–844, 2009. 18
- [16] P Coussot and G Ovarlez. Physical origin of shear-banding in jammed systems. 188 :183–188, 2010. 18
- [17] Lydiane Bécu, Sébastien Manneville, and Annie Colin. Yielding and flow in adhesive and nonadhesive concentrated emulsions. *Physical Review Letters*, 96(13) :7–10, 2006. 18
- [18] Peder Moller, Abdoulaye Fall, Vijayakumar Chikkadi, Didi Derks, and Daniel Bonn. An attempt to categorize yield stress fluid behaviour. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1909) :5139–5155, 2009. 18, 34
- [19] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, 46(3) :573–589, 2002. 18
- [20] Guillaume Ovarlez, Fabien Mahaut, Stéphanie Deboeuf, Nicolas Lenoir, Sarah Hormozi, and Xavier Chateau. Flows of suspensions of particles in yield stress fluids. *Journal of Rheology*, 59(6) :1449–1486, 2015. 19

- [21] Jean Baptiste Salmon, Sébastien Manneville, and Annie Colin. Shear banding in a lyotropic lamellar phase. I. Time-averaged velocity profiles. *Physical Review E*, 68(5) :1–12, 2003. 19
- [22] Paul T. Callaghan. Rheo NMR and shear banding. *Rheologica Acta*, 47(3) :243–255, 2008. 19
- [23] Esteban F Medina-bañuelos, Benjamín M Marín-santibáñez, José Pérez-gonzález, and Dilhan M Kalyon. Rheo-PIV analysis of the vane in cup flow of a viscoplastic microgel. *Journal of Rheology*, 63 :905, 2019. 19
- [24] Thomas Gibaud, Damien Frelat, and Sébastien Manneville. Heterogeneous yielding dynamics in a colloidal gel. *Soft Matter*, 6(15) :3482–3488, 2010. 19, 27, 31, 32
- [25] Teresa Liberto, Marie Le Merrer, Sébastien Manneville, and Catherine Barentin. Interparticle attraction controls flow heterogeneity in calcite gels. *Soft Matter*, 16(40) :9217–9229, 2020. 19
- [26] Philippe Coussot. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : applications in industry and environment*. Jhon wiley edition, 2005. 19
- [27] B Omnès, S Thuillier, P Pilvin, Y Grohens, and S Gillet. Effective properties of carbon black filled natural rubber : Experiments and modeling. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39(7) :1141–1149, 2008. 20
- [28] Agathe Robisson. A simple analogy between carbon black reinforced rubbers and random three-dimensional open-cell solids. *Mechanics of Materials*, 42(11) :974–980, 2010. 20
- [29] Emad Yousif and Raghad Haddad. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene : review. *SpringerPlus*, 2(1) :398, 2013. 20
- [30] Katsuyuki Yamaguchi, Iwao Sasaki, Itaru Nishizaki, Seishi Meiarashi, and Akihiro Moriyoshi. Effects of Film Thickness, Wavelength, and Carbon Black on Photodegradation of Asphalt. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48(3) :150–155, 2005. 20
- [31] Michael E Spahr and Roger Rethon. Carbon Black as a Polymer Filler. In Roger Rethon, editor, *Fillers for Polymer Applications. Polymers and Polymeric Composites*, pages 261–291. Springer International Publishing, Cham, 2017. 20
- [32] Zaki Ahmad. CHAPTER 7 - COATINGS. In *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, chapter Coatings, pages 382–437. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006. 20
- [33] Lénaïc Madec, Mohamed Youssry, Manuella Cerbelaud, Patrick Soudan, Dominique Guyomard, and Bernard Lestriez. Surfactant for enhanced rheological, electrical, and electrochemical performance of suspensions for semisolid redox flow batteries and supercapacitors. *ChemPlusChem*, 80(2) :396–401, 2015. 20
- [34] H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J. M. Tarascon, P. Poulin, and A. Colin. Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications : Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles. *Carbon*, 119 :10–20, 2017. 20

- [35] Françoise Ehrburger-Dolle, Shinji Misono, and Jacques Lahaye. Characterization of the aggregate void structure of carbon blacks by thermoporometry. *Journal of Colloid And Interface Science*, 135(2) :468–485, 1990. 20
- [36] B. Derjaguin and L.D. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 14 :633–662, 1941. 22
- [37] E.J.W. Verwey and J.T.G Overbeek. *Theory of stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948. 22
- [38] Emanuela Del Gado, Davide Fiocco, Giuseppe Foffi, Suliana Manley, Veronique Trappe, and Alessio Zaccone. *Fluids, Colloids and Soft Materials : An Introduction to Soft Matter Physics*. Wiley edition, 2018. 22, 25, 26, 28
- [39] Jacob Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 2011. 22, 24, 25, 26
- [40] E. M. LIFSHITZ. The theory of molecular attractive forces between solids. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2(1) :94–110, 1955. 22
- [41] Yan Zhang, Aditya Narayanan, Frieder Mugele, Martien A. Cohen Stuart, and Michel H.G. Duits. Charge inversion and colloidal stability of carbon black in battery electrolyte solutions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 489 :461–468, 2016. 23
- [42] H. P. Boehm. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. *Carbon*, 40(2) :145–149, 2002.
- [43] H. Ridaoui, A. Jada, L. Vidal, and J. B. Donnet. Effect of cationic surfactant and block copolymer on carbon black particle surface charge and size. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1-3) :149–159, 2006. 23
- [44] John P. Pantina and Eric M. Furst. Elasticity and critical bending moment of model colloidal aggregates. *Physical Review Letters*, 94(13) :8–11, 2005. 24
- [45] John R. Royer, Daniel L. Blair, and Steven D. Hudson. Rheological Signature of Frictional Interactions in Shear Thickening Suspensions. *Physical Review Letters*, 116(18) :1–5, 2016. 24
- [46] Thomas Ederth and Per M. Claesson. Forces between carboxylic acid surfaces in divalent electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1) :123–128, 2000. 24
- [47] John P. Pantina and Eric M. Furst. Colloidal aggregate micromechanics in the presence of divalent ions. *Langmuir*, 22(12) :5282–5288, 2006. 24
- [48] B M Ewen and D L Mould. THE GELATION OF MONTMORILLONITE : Part 2. -THE NATURE OF THE INTERPARTICLE FORCES IN SOLS OF WYOMING BENTONITE. *Transactions of the Faraday Society*, 53 :548–564, 1957. 25
- [49] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung. Limits of the Fractal Dimension for Irreversible Kinetic Aggregation of Gold Colloids. *Physical Review Letters*, 54(13) :1416–1419, 1985. 25, 26



- [50] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin. Universality in colloid aggregation. *Nature*, 339 :360–362, 1989. 25, 26
- [51] V. Trappe and D. A. Weitz. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Physical Review Letters*, 85(2) :449–452, 2000. 26
- [52] Chinedum O. Osuji, Chanjoong Kim, and David A. Weitz. Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(6) :8–11, 2008. 27, 28, 29, 30
- [53] Julie B. Hipp, Jeffrey J. Richards, and Norman J. Wagner. Structure-property relationships of sheared carbon black suspensions determined by simultaneous rheological and neutron scattering measurements. *Journal of Rheology*, 63(3) :423–436, 2019. 26, 27
- [54] D Grasso, K Subramaniam, M Butkus, K Strevett, and J Bergendahl. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, 1 :17–38, 2002. 26
- [55] Patrice Bacchin. *Génie des interactions physico chimiques : Applications à la transformation de la matière molle*. Hdr, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. 26
- [56] C. J. van OSS. Hydrophobicity of biosurfaces- origin, quantitative determination and interaction energies. *Colloids and Surfaces B*, 5 :91–110, 1995. 26
- [57] Vincent Grenard, Nicolas Taberlet, and Sébastien Manneville. Shear-induced structuration of confined carbon black gels : Steady-state features of vorticity-aligned flocs. *Soft Matter*, 7(8) :3920–3928, 2011. 27, 31
- [58] Guillaume Ovarlez, Laurent Tocquer, François Bertrand, and Philippe Coussot. Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions. *Soft Matter*, 9(23) :5540–5549, 2013. 29, 30
- [59] Christophe Perge, Nicolas Taberlet, Thomas Gibaud, and Sébastien Manneville. Time dependence in large amplitude oscillatory shear : A rheo-ultrasonic study of fatigue dynamics in a colloidal gel. *Journal of Rheology*, 58(5) :1331–1357, 2014. 27, 31, 32
- [60] Aditya Narayanan, Frieder Mugele, and Michael H.G. Duits. Mechanical History Dependence in Carbon Black Suspensions for Flow Batteries : A Rheo-Impedance Study. *Langmuir*, 33(7) :1629–1638, 2017. 27, 28
- [61] Mohamed Youssry, Lénaïc Madec, Patrick Soudan, Manuella Cerbelaud, Dominique Guyomard, and Bernard Lestriez. Non-aqueous carbon black suspensions for lithium-based redox flow batteries : Rheology and simultaneous rheo-electrical behavior. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(34) :14476–14486, 2013. 27
- [62] Mohamed Youssry, Lénaïc Madec, Patrick Soudan, Manuella Cerbelaud, Dominique Guyomard, and Bernard Lestriez. Formulation of flowable anolyte for redox flow batteries : Rheo-electrical study. *Journal of Power Sources*, 274 :424–431, 2015. 27



- [63] Zheng Li, Kyle C Smith, Yajie Dong, Nir Baram, Frank Y Fan, Jing Xie, Pimpa Limthongkul, W Craig Carter, and Yet-ming Chiang. Aqueous semi-solid flow cell : demonstration and analysis. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2 :15833–15839, 2013. 27
- [64] A. Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Dover Publications, 1956. 27
- [65] Irvin M. Krieger and Thomas J. Dougherty. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3(1) :137–152, 1959. 28
- [66] Hélène Parant. *Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux : étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2017. 28, 32
- [67] G Ovarlez. Caractérisation rhéologique des fluides à seuil. *Rhéologie*, 20 :28–43, 2011. 28
- [68] Ajay Singh Negi and Chinedum O. Osuji. Dynamics of internal stresses and scaling of strain recovery in an aging colloidal gel. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 80(1) :1–4, 2009. 28
- [69] Ahmed Helal, Thibaut Divoux, and Gareth H. McKinley. Simultaneous Rheoelectric Measurements of Strongly Conductive Complex Fluids. *Physical Review Applied*, 6(6) :1–19, 2016. 30
- [70] Chinedum O. Osuji and David A. Weitz. Highly anisotropic vorticity aligned structures in a shear thickening attractive colloidal system. *Soft Matter*, 4(7) :1388–1392, 2008. 31
- [71] Frédéric Pignon, Albert Magnin, and Jean Michel Piau. Butterfly light scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel. *Physical Review Letters*, 79(23) :4689–4692, 1997. 31
- [72] S. Lin-Gibson, J. A. Pathak, E. A. Grulke, H. Wang, and E. K. Hobbie. Elastic Flow Instability in Nanotube Suspensions. *Physical Review Letters*, 92(4) :4, 2004. 31
- [73] Alberto Montesi, Alejandro A. Peña, and Matteo Pasquali. Vorticity Alignment and Negative Normal Stresses in Sheared Attractive Emulsions. *Physical Review Letters*, 92(5) :4, 2004. 31
- [74] K. Weissenberg. A CONTINUUM THEORY OF RHEOLOGICAL PHENOMENA. *Nature*, 159 :310–311, 1947. 31
- [75] Zsigmond Varga, Vincent Grenard, Stefano Pecorario, Nicolas Taberlet, Vincent Dolique, Sébastien Manneville, Thibaut Divoux, Gareth H. McKinley, and James W. Swan. Hydrodynamics control shear-induced pattern formation in attractive suspensions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(25) :12193–12198, 2019. 31

- [76] Joris Sprakel, Stefan B Lindström, Thomas E Kodger, and David A Weitz. Stress Enhancement in the Delayed Yielding of Colloidal Gels. *Physical Review Letters*, 106 :248303, 2011. 32
- [77] Stefan B Lindström, Thomas E Kodger, Joris Sprakel, and David A Weitz. Structures , stresses , and fluctuations in the delayed failure of colloidal gels. *Soft Matter*, 8 :3657–3664, 2012. 32
- [78] Christophe Perge. *Imagerie ultrasonore dans les matériaux mous*. PhD thesis, Université de Lyon, 2014. 32
- [79] Vincent Grenard, Thibaut Divoux, Nicolas Taberlet, and Sébastien Manneville. Timescales in creep and yielding of attractive gels. *Soft Matter*, 10 :1555–1571, 2014. 32, 37
- [80] D. Bonn and M. Denn. Yield Stress Fluids Slowly Yield to Analysis. *Science*, 324(5933) :1401–1402, 2009. 33
- [81] M. E. Cates, J. P. Wittmer, J. P. Bouchaud, and P. Claudin. Jamming, force chains, and fragile matter. *Physical Review Letters*, 81(9) :1841–1844, 1998. 34
- [82] J L Andrea and R N Sindey. Jamming is not just cool any more. *Nature*, 81(2) :226–231, 1998. 34
- [83] Daniel Bonn, Morton M. Denn, Ludovic Berthier, Thibaut Divoux, and Sébastien Manneville. Yield stress materials in soft condensed matter. *Reviews of Modern Physics*, 89(3) :1–40, 2017. 34
- [84] P. Coussot. Rheophysics of pastes : A review of microscopic modelling approaches. *Soft Matter*, 3(5) :528–540, 2007. 34, 35
- [85] Peter Sollich, François Lequeux, Pascal Hébraud, and Michael E. Cates. Rheology of soft glassy materials. *Physical Review Letters*, 78(10) :2020–2023, 1997. 34, 35, 38
- [86] Peter Sollich. Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. *Physical Review E*, 58(1) :738–759, 1998. 34
- [87] P Hébraud and F Lequeux. Mode-Coupling Theory for the Pasty Rheology of Soft Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 81 :2934, 1998. 34, 35, 38
- [88] A. Fall. *Rhéophysique des fluides complexes : Ecoulement et Blocage de suspensions concentrées*. PhD thesis, Université Paris VII, 2008. 34
- [89] Julie Goyon. *Matériaux amorphes : des solides qui coulent de façon collective*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2008. 34, 35
- [90] Guillemette Picard. *Hétérogénéité de l'écoulement de fluides à seuil : approche phénoménologique et modélisation élasto-plastique*. PhD thesis, Université Paris VII, 2004. 34, 39
- [91] Thomas Gibaud, Catherine Barentin, Nicolas Taberlet, and Sébastien Manneville. Shear-induced fragmentation of laponite suspensions. *Soft Matter*, 5(16) :3026–3037, 2009. 34

- [92] P. Ballesta, R. Besseling, L. Isa, G. Petekidis, and W. C.K. Poon. Slip and flow of hard-sphere colloidal glasses. *Physical Review Letters*, 101(25) :1–4, 2008.
- [93] X Zhang, E Lorenceau, P Basset, T Bourouina, F Rouyer, J Goyon, and P Coussot. Wall Slip of Soft-Jammed Systems : A Generic Simple Shear Process. *Physical Review Letters*, 119 :208004, 2017. 34
- [94] Jan Mewis. Thixotropy - a general review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 6 :1–20, 1979. 34
- [95] Ronald G Larson and Yufei Wei. A review of thixotropy and its rheological modeling. *Journal of Rheology*, 63 :477, 2019. 34
- [96] Alexandre Nicolas. Modélisation élasto-plastique mésoscopique de l'écoulement de solides amorphes : nos avancées récentes. *Rhéologie*, 29 :13–25, 2016. 35, 38
- [97] Alexandre Nicolas, Ezequiel E. Ferrero, Kirsten Martens, and Jean Louis Barrat. Deformation and flow of amorphous solids : Insights from elastoplastic models. *Reviews of Modern Physics*, 90(4) :45006, 2018. 35, 38, 39
- [98] E. N'gouamba, J. Goyon, and P. Coussot. Elastoplastic behavior of yield stress fluids. *Physical Review Fluids*, 4(12) :123301, 2019. 35, 40
- [99] E. C. Bingham. *Fluidity and pasticity*. McGraw-Hill, New York, 1922. 35
- [100] Winslow H Herschel and Ronald Bulkley. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 39(4) :291–300, 1926. 35
- [101] J. Oldroyd. A rational formulation of the equations of plastic flow for a Bingham solid. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43 :100–105, 1947. 35
- [102] Pierre Saramito. A new constitutive equation for elastoviscoplastic fluid flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 145 :1–14, 2007. 35, 36
- [103] D Doraiswamy, A N Mujumdar, I Tsao, A N Beris, S C Danforth, and A. B. Metzner. The Cox-Merz rule extended : A rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. *Journal of Rheology*, 35 :647, 1991.
- [104] Pierre Saramito. A new elastoviscoplastic model based on the Herschel – Bulkley viscoplastic model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 158 :154–161, 2009. 35
- [105] D Fraggedakis, Y Dimakopoulos, and J Tsamopoulos. Yielding the yield stress analysis : A thorough comparison of recently proposed elasto-visco-plastic ( EVP ) fluid models. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 238 :170–188, 2016. 36, 37
- [106] Christopher J Dimitriou, Randy H Ewoldt, and Gareth H McKinley. Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress). *Journal of Rheology*, 57 :27, 2013. 37

- [107] Christopher J Dimitriou and Gareth H Mckinley. A canonical framework for modeling elasto-viscoplasticity in complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 265 :116–132, 2019. 37
- [108] P. Coussot, H. Tabuteau, X. Chateau, L. Tocquer, and G. Ovarlez. Aging and solid or liquid behavior in pastes. *Journal of Rheology*, 50(6) :975–994, 2006. 37
- [109] Pierre Lidon and Louis Villa. Power-law creep and residual stresses in a carbopol gel. *Rheologica Acta*, 56 :307–323, 2017. 37
- [110] Michel Cloitre, Régis Borrega, and Ludwik Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Physical Review Letters*, 85(22) :4819–4822, 2000. 37
- [111] G. Ovarlez and P. Coussot. Physical age of soft-jammed systems. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 76(1) :1–7, 2007. 37
- [112] A. S. ARGON and H. Y. KUO. Plastic Flow in a Disordered Bubble Raft (an Analog of a Metallic Glass). *Materials Science and Engineering*, 39 :101–109, 1979. 37
- [113] H. M. Princen. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system. *Journal of Colloid And Interface Science*, 91(1) :160–175, 1983. 37
- [114] Anne-laure Biance, Sylvie Cohen-addad, and H Reinhard. Topological transition dynamics in a strained bubble cluster. *Soft Matter*, 5 :4672–4679, 2009. 37, 38
- [115] Kenneth W Desmond and Eric R Weeks. Measurement of Stress Redistribution in Flowing Emulsions. *Physical Review Letters*, 115 :098302, 2015. 37
- [116] Peter Schall, David A. Weitz, and Frans Spaepen. Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses. *Science*, 318(5858) :1895–1899, 2007. 37, 39
- [117] David Rodney and Christopher Schuh. Distribution of Thermally Activated Plastic Events in a Flowing Glass. *Physical Review Letters*, 102 :235503, 2009. 37
- [118] T Albaret, A Tanguy, F Boioli, and D Rodney. Mapping between atomistic simulations and Eshelby inclusions in the shear deformation of an amorphous silicon model. *Physical Review E*, 93 :053002, 2016. 37
- [119] M L Falk and J S Langer. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Physical Review E*, 57(6) :7192–7205, 1998. 38
- [120] Zoe Budrikis, David Fernandez Castellanos, Stefan Sandfeld, Michael Zaiser, and Stefano Zapperi. Universal features of amorphous plasticity. *Nature Communications*, 8(May) :1–10, 2017. 39
- [121] Alexandre Nicolas and Jean Louis Barrat. Spatial cooperativity in microchannel flows of soft jammed materials : A mesoscopic approach. *Physical Review Letters*, 110(13) :1–5, 2013. 39
- [122] P. Hébraud, F. Lequeux, J. P. Munch, and D. J. Pine. Yielding and Rearrangements in Disordered Emulsions. *Physical Review Letters*, 78(24) :4657–4660, 1997. 39

- [123] Antina Ghosh, Zoe Budrikis, Vijayakumar Chikkadi, Alessandro L. Sellerio, Stefano Zapperi, and Peter Schall. Direct Observation of Percolation in the Yielding Transition of Colloidal Glasses. *Physical Review Letters*, 118(14) :1–5, 2017. 39

# Chapitre 2

## Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente dans un premier temps l'ensemble des matériaux utilisés, les protocoles de préparation qui leur sont associés et les procédures de caractérisation. Dans un second temps, les différentes techniques expérimentales utilisées durant ce travail y sont détaillées.

### Sommaire

---

|            |                                                                      |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Matériaux . . . . .</b>                                           | <b>51</b> |
| 2.1.1      | Suspensions aqueuses de noir de carbone (CB) . . . . .               | 51        |
| 2.1.2      | Matériaux modèles . . . . .                                          | 52        |
| 2.1.2.1    | Émulsion directe . . . . .                                           | 52        |
| 2.1.2.2    | Carbopol . . . . .                                                   | 54        |
| 2.1.2.3    | Bentonite . . . . .                                                  | 55        |
| 2.1.2.4    | Laponite . . . . .                                                   | 55        |
| 2.1.3      | Suspensions aqueuses de gomme de xanthane (GX) . . . . .             | 56        |
| <b>2.2</b> | <b>Techniques de caractérisation du noir de carbone . . . . .</b>    | <b>57</b> |
| 2.2.1      | Diffusion dynamique de la lumière (DLS) . . . . .                    | 57        |
| 2.2.2      | Zétamétrie . . . . .                                                 | 58        |
| <b>2.3</b> | <b>Rhéométrie « classique » . . . . .</b>                            | <b>61</b> |
| 2.3.1      | Rhéomètre et géométries de mesure . . . . .                          | 61        |
| 2.3.2      | Expériences de superposition . . . . .                               | 62        |
| <b>2.4</b> | <b>Rhéométrie locale par IRM . . . . .</b>                           | <b>63</b> |
| 2.4.1      | Principe général de l'IRM . . . . .                                  | 63        |
| 2.4.2      | Vélocimétrie par IRM . . . . .                                       | 64        |
| 2.4.3      | Dispositif de mesure . . . . .                                       | 65        |
| 2.4.4      | Sédimentation dans les suspensions de CB : apport de l'IRM . . . . . | 66        |

---

## 2.1 Matériaux

### 2.1.1 Suspensions aqueuses de noir de carbone (CB)

Les suspensions de CB étudiées dans cette thèse sont des dispersions de poudre de CB dans de l'eau dé-ionisée. Nous avons essentiellement travaillé avec le Vulcan XC72 R qui est un grade de CB de chez Cabot et avec le KB600 un grade de chez AkzoNobel. En l'absence de tout autre précision, les suspensions de CB désigneront les suspensions de

Vulcan XC72 R de Cabot. Nous avons préparé des suspensions aqueuses en dispersant de la poudre de CB dans de l'eau dé-ionisée en présence de sel, du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) de Fisher Scientific. Les particules de CB étant hydrophobes, nous avons utilisé la gomme arabique (Fisher Scientific), un surfactant non-ionique afin d'obtenir des suspensions bien dispersées. L'efficacité de ce tensioactif dans la dispersion du CB est déjà attestée par son utilisation pour la fabrication des encres à l'époque de l'Égypte pharaonique [1][2]. C'est un polysaccharide naturel issu de la sève d'acacia ( $M \approx 4 - 6 \times 10^5$  g/mol,  $R_g \approx 20$  nm) et composé de trois fractions moléculaires principales : l'arabinogalactane (AG, 88% de la GA), l'arabinogalactane-protéine (AGP, 10% de la GA) et les glycoprotéines (GC, 2%) [3]. La GA est supposée stabiliser les systèmes comme les émulsions et les nanotubes de carbone à l'aide de son complexe AGP [4] [5] qui serait constitué des blocs de polysaccharides hydrophiles autour d'une chaîne peptidique hydrophobe. La gomme arabique est donc incorporée proportionnellement à la masse de CB afin de toujours avoir un rapport massique de 0.2 entre la gomme arabique et le noir de carbone. La solution d'eau et de gomme arabique est d'abord mélangée pendant une journée sous agitation magnétique, afin d'obtenir une complète dissolution de la gomme. Les particules de CB sont ensuite vigoureusement mélangées à l'aide d'un agitateur à pales pendant 2 min afin de casser les agglomérats. Ensuite un passage au bain à ultrasons pendant 15 min permet de défloculer les agglomérats restants. La suspension est à nouveau vigoureusement remélangée pendant 15 min à l'aide de l'agitateur à pales. Durant ce mélange nous ajoutons la concentration en  $\text{CaCl}_2$  souhaitée d'une solution mère à 1 M et cela 2 min avant la fin du mélange. La suspension est à nouveau passée au bain à ultrasons pendant 5 min, pour à nouveau défloculer les agglomérats éventuellement formés suite à l'introduction du sel. La préparation du matériau est finalisée par un long (20 min) et fort ( $200 \text{ s}^{-1}$ ) précisaillement dans le rhéomètre, préalablement à toutes mesures rhéologiques. Ces opérations mécaniques nous permettent d'obtenir un matériau homogène et reproductible.

## 2.1.2 Matériaux modèles

Nous entendons par matériaux modèles, des fluides à seuil dont la préparation est relativement simple et permet de contrôler de manière fine leurs propriétés rhéologiques et physico-chimiques. Ces systèmes modèles ont des microstructures et des compositions physico-chimiques très différentes les uns des autres, mais pourtant responsables de leur propriété commune de fluide à seuil. Nous présentons donc ici, leur préparation ainsi que les mécanismes à l'origine de leur seuil d'écoulement.

### 2.1.2.1 Émulsion directe

L'émulsion directe est un mélange d'huile (phase dispersée) dans de l'eau (phase continue). Ici nous avons préparé des émulsions concentrées de fraction volumique comprise entre 84 et 87 %. Comme huile nous avons utilisé du dodécane (Acros Organics) ou de l'huile de silicone (Chimie-Plus Laboratoires) pour les émulsions transparentes. Dans le cas des émulsions transparentes, afin de modifier l'indice de réfraction de la phase continue, l'eau déionisée est mélangée avec le glycérol (eau à 48 % et glycérine 52 % en masse de la phase continue). Le mélange huile dans l'eau est réalisée en présence de bromure de 1-tetradecyltriméthylammonium (TTAB de chez Alfa Aesar) qui est un tensioactif. Le rôle du TTAB est donc ici d'abaisser la tension de surface et d'éviter la coalescence des gouttes d'huile en venant s'adsorber à leurs surfaces. Le TTAB étant chargé il induit des répulsions électrostatiques entre les gouttelettes, ce qui stabilisent



l'émulsion. La fraction massique du TTAB est de 3 % en masse de la phase continue, ce qui permet à priori de stabiliser l'émulsion car cette concentration est largement supérieure à la concentration micellaire critique tout en étant suffisamment faible pour ne pas engendrer des phénomènes de déplétion et rendre l'émulsion adhésive [6].

La fragmentation de l'huile en fines gouttes dispersées dans de l'eau, qui est nécessaire pour obtenir une émulsion, est réalisée à l'aide de deux appareils : un mélangeur Silverson L4RT (Figure 2.1) et un émulsificateur Couette [7] (Figure 2.2). Les deux appareils permettent d'une part de générer des cisaillements suffisamment importants pour assurer la rupture de la phase dispersée en gouttelettes micrométriques et d'autre part relativement homogènes pour avoir une distribution de tailles de gouttes resserrée. Cependant, ils présentent quelques différences dans leur mode de fonctionnement, que nous précisons.

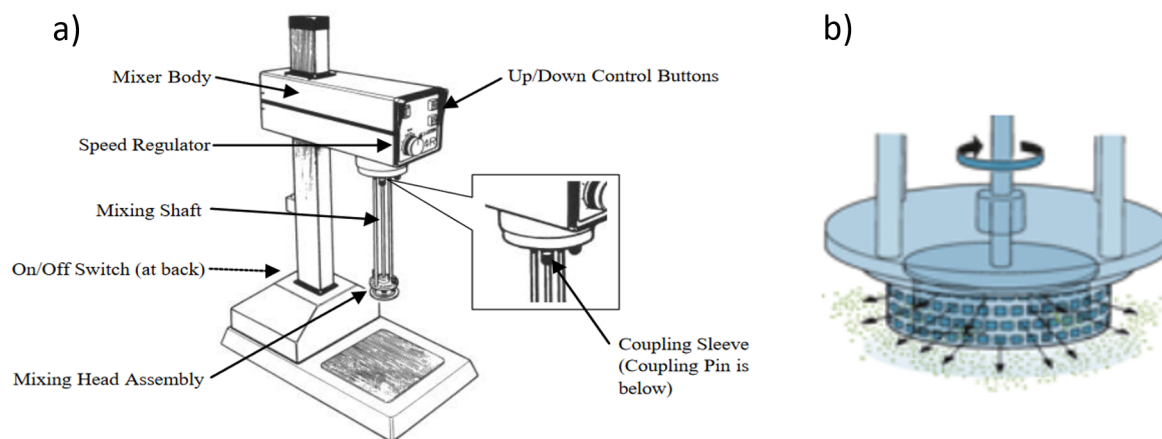


FIGURE 2.1 – a) Mélangeur Silverson L4RT et b) Tête du mélangeur en grille métallique à trous carrés. Extraits de [8].

Le mélangeur Silverson L4RT est constitué d'une tête dont la partie mobile est un croisillon et la partie immobile est une grille (Figure 2.1b). L'huile est progressivement rajoutée dans la phase continue pendant qu'on mélange à une vitesse de 500 trs/min. Le mélange est aspiré à travers la grille, fortement déformé puis expulsé radialement de la tête. Ensuite la vitesse du mélangeur est augmentée par pas de 500 trs/min jusqu'à la vitesse maximale de 6000 trs/min permettant d'obtenir des tailles de gouttes plus petites ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) [6]. Le silverson L4RT permet de préparer d'importante quantité d'émulsion ( $\approx 1000 \text{ mL}$ ), stables sur de longues périodes ( $\approx 5 \text{ mois}$ ). Les émulsions directes non transparentes à l'huile de dodécane ont été préparées à l'aide du Silverson L4RT.

La préparation d'émulsions transparentes avec le Silverson, ne peut-être réalisé car la viscosité de l'huile silicone et du mélange eau-glycérine sont trop importantes. En revanche l'émulsificateur de Couette est adapté pour la préparation des émulsions transparentes, car son utilisation nécessite que la phase dispersée et la phase continue aient une viscosité à peu près identique. Ceci est vérifié pour les émulsions transparentes puisque nous utilisons le mélange eau-glycérine comme phase continue et dans les proportions indiquées précédemment, sa viscosité est voisine de celle de l'huile de silicone

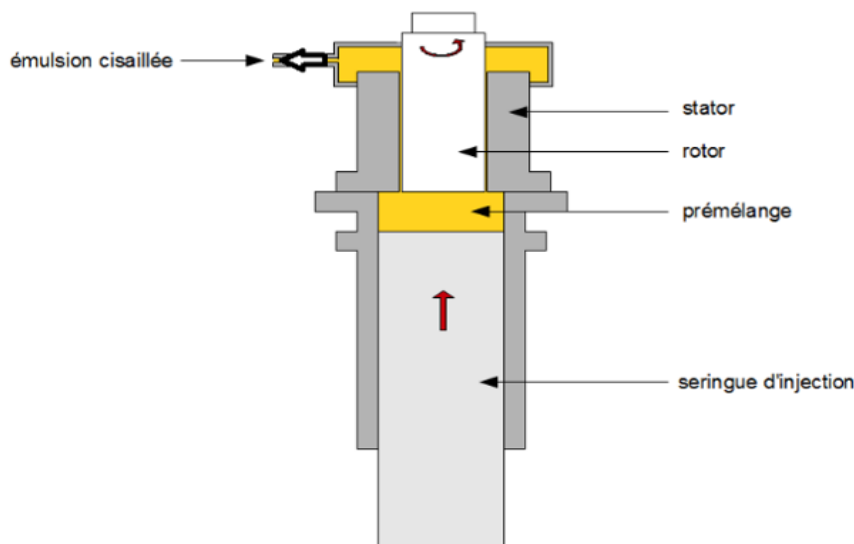


FIGURE 2.2 – Schéma de l'émulsificateur Couette. Extrait de [6].

( $\approx 10^{-2}$  Pa.s). Le mélangeur de Couette est constitué d'un cylindre plein qui est la partie mobile en rotation dans une cuve cylindrique qui est la partie immobile. L'entrefer pour les géométries que nous avons utilisées est de  $143\ \mu\text{m}$ . Le pré-mélange (phase continue et phase dispersée) est préalablement réalisé manuellement à l'aide d'une spatule en versant goutte par goutte la phase dispersée dans la phase continue. En effet, l'appareil ne permet pas de mélanger directement les deux phases. Le pré-mélange est ensuite injecté dans la cellule de Couette au moyen d'une seringue à vitesse contrôlée où il est fortement cisailé à une vitesse de rotation de 600 trs/min ce qui correspond à un taux de cisaillement de l'ordre de  $17000\text{s}^{-1}$ . Ceci permet donc d'obtenir les gouttes de la phase dispersée. Contrairement au Silverson, les quantités d'émulsions obtenues avec le mélangeur de Couette sont plutôt faibles, situées entre 200 et 300 mL.

Le seuil des émulsions concentrées, tire son origine du fait que la fraction volumique est largement supérieure à la fraction d'empilement dense aléatoire de sphères rigides. Il en résulte que les gouttelettes sont comprimées et déformées, et forment un réseau « coincé ». Afin de générer l'écoulement de l'émulsion, ce réseau doit donc être brisé [9]. L'émulsion est un fluide à seuil simple [9], ses propriétés rhéologiques ne dépendent pas du temps et de l'histoire de l'échantillon.

### 2.1.2.2 Carbopol

Nous avons utilisé ici un gel à cheveux commercial (Couleur Soleil). Ce gel de carbopol est constitué principalement de carbomères (acide polyacrylique) qui dispersés dans de l'eau vont libérer des ions  $\text{H}^+$ . Une base concentrée est rajoutée pour neutraliser la solution ( $\text{pH} = 7$ ). Les polymères s'organisent ensuite en structures ayant une conformation plus ou moins sphérique qui se gonflent d'eau, jusqu'à atteindre un état « coincé » où les différentes structures sont comprimées les unes contre les autres (Figure 2.3). Ceci est donc à l'origine du seuil dans les gels de carbopol qui sont également des fluides à seuil simples.

Les gels de carbopol ne présentent pas une structure ou des tailles caractéristiques uniques. Elles dépendent de la nature du carbopol utilisé et de la préparation. Néan-

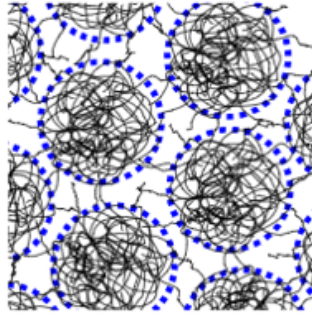


FIGURE 2.3 – Schéma de la microstructure du carbopol. Extrait de [10].

moins les gels de carbopol peuvent être considérés comme des matériaux mous, constitués de sortes de micro-éponges élastiques [11] dont les tailles caractéristiques varient entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  [12][13].

### 2.1.2.3 Bentonite

La bentonite est une argile absorbante de la famille des phyllosilicates, constituée essentiellement de montmorillonites. Nous avons utilisé ici de la bentonite (C clair T) afin de préparer une suspension aqueuse de fraction massique 12 %. La poudre de bentonite est mélangée vigoureusement à de l'eau dé-ionisée à l'aide d'un agitateur à pales à une vitesse de 2000 trs/min pendant 25 min. La suspension est ensuite laissée au repos pendant une semaine, afin de bien hydrater les particules d'argile. Les particules de bentonite sont des longs feuillets flexibles au grand rapport d'aspect avec une épaisseur et une longueur d'environ 10 nm et 1  $\mu\text{m}$  respectivement [14]. Ces particules formeraient à priori un réseau « lenticulaire », résultant de leurs agrégations via des interactions attractives de type Van der Waals [15] et qui piège le fluide interstitielle. Ce réseau est à l'origine du seuil, puisqu'il faut briser ce réseau pour induire libérer le fluide interstitielle et dès lors induire l'écoulement de l'ensemble de la suspension. Ce réseau est donc constitué d'une alternance de zones denses et moins denses d'argile avec des pores dont la taille est du même ordre que la longueur des particules [16][17]. Les suspensions de bentonite sont des fluides à seuil thixotropes, i.e., leurs propriétés rhéologiques dépendent de l'histoire de l'écoulement.

### 2.1.2.4 Laponite

La laponite est une argile hectorite synthétique. Dans cette thèse nous avons utilisé de la laponite (Atlantis Stouls CXD-France) afin de préparer une suspension aqueuse de fraction massique 2.5%. La poudre de laponite est versée dans de l'eau dé-ionisée tout en mélangeant à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 20 min. Nous obtenons un liquide macroscopiquement homogène avec une viscosité voisine de celle de l'eau. Nous ajoutons alors du sel (NaCl) à une concentration de  $5 \times 10^{-3}$  mol/L afin de favoriser les interactions attractives de Van Der Waals devant les interactions électrostatiques répulsives. Nous mélangeons vigoureusement l'ensemble à l'aide d'un agitateur à pales à une vitesse de 2000 trs/min pendant 20 min. Puis nous laissons reposer afin de permettre l'hydratation des particules pendant 2 semaines. Les particules de laponite sont des plaquettes en forme de disque ayant une épaisseur de 1 nm et un diamètre de 25 nm. Elles sont négativement chargées sur leurs faces et positivement sur leurs bords. Il n'existe pas de consensus quand au mode exact d'association des plaquettes

de laponite [18]. En effet certains proposent des associations de type face-face, des associations de type bord-face en château de carte ou encore bord-bord. Toutefois, comme les charges des particules sont écrantées par l'ajout des ions  $\text{Na}^+$ , les particules interagissent donc essentiellement via des interactions attractives de Van Der Waals. Elles s'accrochent les unes aux autres et forment un réseau qui s'étend dans l'ensemble du matériau au repos [19]. Ce réseau est à l'origine du seuil des suspensions de laponite qui comme les suspensions de bentonite sont thixotropes. Les suspensions aqueuses de laponite obtenues, sont des fluides à seuil transparents.

### 2.1.3 Suspensions aqueuses de gomme de xanthane (GX)

La GX est un polysaccharide anionique issu de la fermentation anaérobie de sucre en présence de la bactérie *Xanthomonas Campestris*. Nous utilisons ici de la poudre de GX (Aroma Zone) que nous mélangeons avec de l'eau dé-ionisée à l'aide d'un agitateur à pales pendant 30 min. Le mélange est ensuite laissé hydrater pendant la nuit. La gamme de fraction massique préparée est comprise entre 0.2 et 5%. Préalablement à la mise en place des échantillons dans le rhéomètre, ceux ci sont centrifugés à une accélération équivalente à 1000 fois la gravité pendant 1 min afin de retirer les bulles d'air.

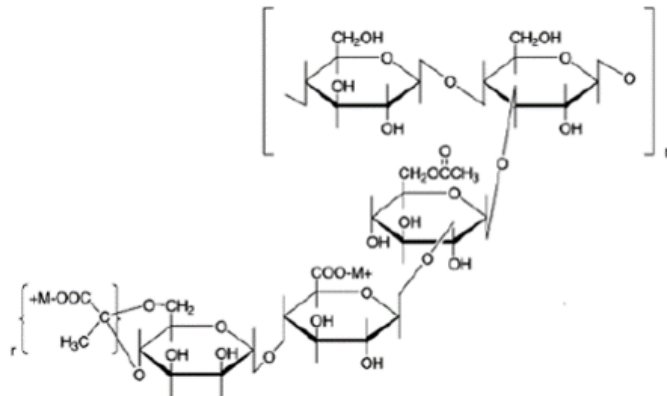


FIGURE 2.4 – Structure de la gomme de xanthane extrait de [20].

Il n'existe pas de consensus quand à l'exacte conformation des éléments de GX en solution. Les formes ordonnées d'hélice simple [21] ou double hélice [22] ont toutes deux été évoquées sans cependant que l'une ou l'autre ne s'impose de façon irréfutable. Toutefois il existe un scénario plus global, communément admis qui est l'existence d'une transition d'une conformation ordonnée hélicoïdale semi-rigide vers une conformation désordonnée flexible contrôlée par une température de transition [23][24]. Cette transition est caractérisée par un changement significatif des propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses de GX à priori irréversible. On parle donc de forme « native », pour la conformation ordonnée n'ayant subi aucune histoire en température et de la forme « dénaturée » pour la conformation désordonnée. L'irréversibilité du passage de la forme native à la forme dénaturée permet de définir une fois la température abaissée à nouveau, une forme intermédiaire ordonnée mais différente de la forme native dite « renaturée » [25].

## 2.2 Techniques de caractérisation du noir de carbone

Afin de caractériser la taille et la charge de surface des particules de CB en milieu aqueux nous avons utilisés le Zetasizer nano ZS (Malvern Instrument) permettant de réaliser des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) et de zétamétrie que nous explicitons dans les paragraphes suivants.

### 2.2.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière est une technique mesurant le mouvement brownien des particules à l'aide de la diffusion de la lumière et permettant ainsi pour des particules suffisamment petites ( $< 10 \mu\text{m}$ ) d'estimer leurs diamètres hydrodynamiques. Puisque la taille caractéristique mesurée est le diamètre hydrodynamique<sup>1</sup>, la DLS considère les particules comme étant sphériques bien que ce ne soit pas le cas des particules élémentaires de CB qui sont plutôt des agrégats de formes très diverses. Néanmoins cela nous permet d'avoir un ordre de grandeur de la taille de nos particules.

Le principe de la DLS est le suivant : un faisceau laser est envoyé sur une suspension très diluée ( $\approx 0.001 \%$  en masse) de CB. La suspension est très diluée afin d'éviter des collisions entre les particules de CB, qui fausseraient la mesure en perturbant leurs mouvements browniens. En traversant l'échantillon, le faisceau laser est diffusé par les particules assujetties au mouvement brownien avec une intensité variant temporellement. Pour des particules petites et donc plus mobiles l'intensité moyenne fluctue énormément tandis que pour les particules plus grosses moins mobiles les fluctuations sont plus faibles. Le logiciel calcule donc la fonction d'auto-corrélation de l'intensité :

$$g(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.1)$$

avec  $\tau$  l'intervalle de temps entre deux mesures. La fonction d'autocorrélation est ensuite ajustée au moyen d'une (ou plusieurs) fonctions exponentielles décroissantes qui sont fonction du coefficient de diffusion  $D$  des particules [26][27] :

$$g(\tau) = 1 + \beta \exp(-2Dq^2\tau) \quad (2.2)$$

où  $\beta$  est le facteur de cohérence qui dépend de la configuration de la mesure (inhérent au dispositif), et  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2)$  le vecteur de diffusion qui est proportionnel à l'indice de réfraction du solvant  $n$ .  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du laser et  $\theta$  l'angle auquel le détecteur est placé. Des algorithmes d'inversion permettent de remonter à  $D$  et finalement l'équation de Stokes-Einstein, connaissant  $D$ , donne le diamètre hydrodynamique des particules qui s'écrit  $D_h = k_B T / 3\pi\eta D$  avec  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  la constante de Boltzman,  $T = 298\text{K}$  la température et  $\eta \approx 10^{-3} \text{ Pa.s}$  la viscosité du fluide suspendant.

Les tailles caractéristiques obtenues par DLS pour les particules de CB, le Vulcan XC72 R et le KB600 sont présentées sur la figure 2.5. Les premières ont un diamètre hydrodynamique moyen plus important autour de 1500 nm et les seconde autour de

---

1. Le diamètre hydrodynamique ici correspond au diamètre théorique d'une particule sphérique ayant le même coefficient de diffusion que les agrégats de CB

750 nm. L'étalement de la distribution granulométrique des particules de Vulcan XC72 R est un peu plus important avec un écart type d'environ 350 nm tandis que pour le KB600 l'écart type est d'environ 130 nm.

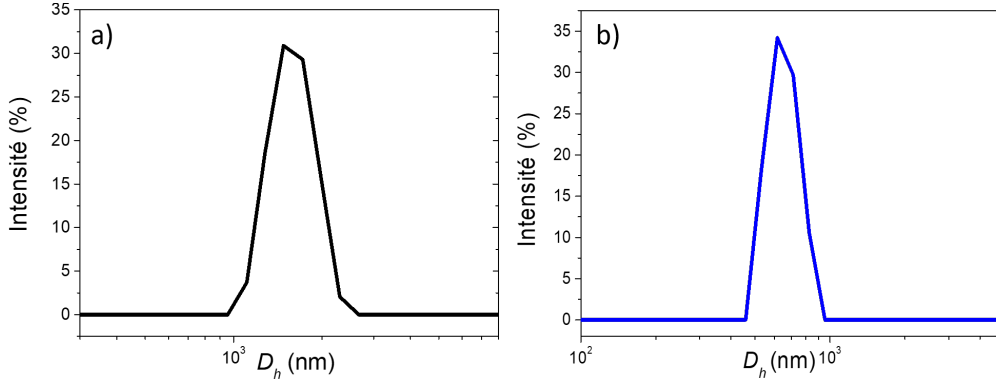


FIGURE 2.5 – Distributions de tailles des particules de CB mesurées par DLS : a) Vulcan XC72 R et b) de KB600.

### 2.2.2 Zétamétrie

Les particules de CB immergées dans de l'eau possèdent une charge de surface qui est fonction du pH, des ions en solution et de leur concentration (force ionique). La zétamétrie permet de mesurer le potentiel zêta, qui est en fait une valeur approchée de la charge de surface des particules. En effet il est très difficile de mesurer directement la charge de surface des particules, en raison de la présence des ions et des molécules du solvant au niveau de cette surface. Le potentiel zêta est donc la valeur du potentiel mesurée au niveau du plan de glissement, i.e., le plan situé entre la couche de Stern et la couche diffuse (cf. chapitre 1). La valeur du potentiel zêta renseigne sur la nature attractive ou répulsive du système étudiée à l'aide du cadre général de la théorie DLVO (cf. chapitre 1)[28]. Si sa valeur est très élevée ( $\geq 25$  mV, en valeur absolue), la contribution des interactions électrostatiques répulsives est très élevée si bien qu'elles vont dominer les interactions attractives de Van der Waals. On aura donc un système répulsif et stable vis à vis de la floculation des particules. En revanche si la valeur du potentiel zêta est faible ( $< 25$  mV, en valeur absolue), les interactions attractives de Van Der Waals vont dominer celles électrostatiques, on aura alors un système attractif et sujet à la floculation des particules.

Le principe de mesure du potentiel zêta mis en œuvre par le Zetasizer nano ZS utilisé ici, repose sur le phénomène de l'électrophorèse [29]. En présence d'un champ électrique  $E$ , les particules chargées migrent à l'intérieur du fluide à une vitesse  $v$  vers l'électrode de charge opposée. Les particules chargées sont soumises en plus du champ électrique, à la force de trainée que le fluide exerce sur eux en s'opposant à leurs mouvements en son sein. Il en résulte donc qu'en régime stationnaire les deux forces s'équilibrent et la vitesse est constante. Cette vitesse électrophorétique est mesurée par effet doppler d'un faisceau laser. Cela permet de calculer la mobilité électrophorétique  $U_E$  qui est la vitesse des particules par unité de champ électrique et s'écrit :  $U_E = v/E$ . Finalement, on déduit le potentiel zêta à l'aide de la relation de Henry :

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad (2.3)$$



où  $\epsilon \approx 78.4$  et  $\eta \approx 10^{-3} \text{Pa.s}$  sont respectivement la constante diélectrique et la viscosité de la phase continue eau/gomme arabique quasiment équivalente à celle de l'eau.  $\kappa$  correspond à l'inverse de la longueur de Debye et  $a$  le rayon de la particule [30]. La fonction de correction de Henry  $f(\kappa a)$ , est fixée à 1.5 en milieu aqueux et pour  $\kappa a \gg 1$  d'après l'approximation de Smoluchowski [29]. La condition  $\kappa a \gg 1$  qui implique que la double couche autour des particules est mince, est vérifiée dans notre cas puisqu'on calcule une longueur typique de Debye autour de 1 nm, avec le rayon hydrodynamique des particules de CB qui est supérieur à 100 nm (Figure 2.5).

De même que pour la DLS, une solution extrêmement diluée de CB ( $\approx 0.001 \%$ ) est placée dans des cellules de mesure en quartz. Les mesures de potentiel zêta sont réalisées pour différentes concentrations en  $\text{CaCl}_2$  à  $\text{pH} = 7$  (Figure 2.6).

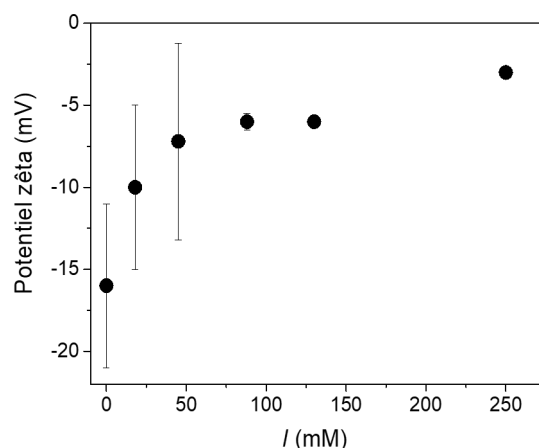


FIGURE 2.6 – Potentiel zêta des particules de CB en fonction de la force ionique en milieu aqueux.

Les mesures de potentiel zêta en fonction de la force ionique (Figure 2.6) montrent que les valeurs du potentiel sont très faibles ( $< 20$  mV, en valeur absolue) et dépendent assez peu de la force ionique. De manière plus précise, le potentiel augmente rapidement avec la force ionique pour les petites valeurs de force ionique, jusqu'à atteindre un plateau pour les valeurs de force ionique telles que  $I \geq 88$  mM.

**Remarque :** Il convient de noter ici que bien que le potentiel zêta soit un élément essentiel pour la description et la compréhension des interactions colloïdales, la mesure de ce paramètre reste encore à ce jour très délicate. Cela est en partie due au fait que la mesure du potentiel zêta en fonction des systèmes peut dépendre de plusieurs paramètres comme le pH, de la concentration en particules, de la force ionique et même dans notre cas de la présence de la gomme arabique [31] [32]. De plus, même pour un système donné des mesures de potentiel zêta réalisées avec des instruments différents peuvent donner des résultats très différents comme observée par Fusier [33] lors des mesures de potentiel zêta sur des particules de silice. Les mesures de potentiel zêta que nous présentons ici ont été réalisées plusieurs fois avec le Zetasiser et donne une répétabilité relativement bonne. Toutefois en réalisant des mesures de potentiel zêta sur des systèmes très dilués de CB nous avons formulé implicitement l'hypothèse que le potentiel zêta ne variait pas en augmentant la concentration en CB (puisque en rhéométrie nous étudierons des suspensions concentrées) ce qui n'est pas évident *a priori* [34], bien que Johnson et al. [35] montre sur des suspensions d'alumine et de kaolin par exemple que

le potentiel zêta mesuré aux différentes fractions volumiques est sensiblement le même.

À partir des mesures de potentiel zêta nous pouvons donc déterminer comme déjà évoqué précédemment dans le cadre de la théorie DLVO (cf. chapitre 1), le profil du potentiel total qui est la somme des deux interactions : électrostatiques répulsives et attractives de Van Der Waals. Nous estimons ici le potentiel d'interaction total  $V_{DLVO}$ , entre les particules de CB à partir de la formule du potentiel entre deux plans parallèles, en considérant que les agrégats de CB non-sphériques peuvent être localement vus comme des plans séparés par une distance  $D$  dans un électrolyte asymétrique<sup>2</sup>. Nous rappelons l'expression mathématique de ce profil ici :

$$V_{DLVO} = V_{VDW} + V_{EL} = -\frac{A}{12\pi D^2} + 2\epsilon\epsilon_0\kappa\zeta^2 e^{-\kappa D} \quad (2.4)$$

où  $A = 1.15 \times 10^{-19}$  J est la constante d'Hamaker du carbone dans l'eau,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup> la permittivité du vide,  $\epsilon = 78.4$  la permittivité relative de l'eau,  $\zeta$  le potentiel zêta et  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye [28].  $\kappa^{-1}$  s'écrit ici  $\kappa^{-1} = (\epsilon_0\epsilon k_B T / 2e^2 N_A I)^{1/2}$  avec  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K la constante de Boltzman,  $T = 298$ K la température,  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  C la charge élémentaire,  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> le nombre d'Avogadro et  $I$  la force ionique qui ici s'écrit simplement comme  $3[\text{CaCl}_2]$  en mol.L<sup>-1</sup>. Pour nos valeurs de potentiel zêta ( $< -20$  mV), on en déduit donc que dans la gamme des forces ioniques étudiées le second terme (électrostatique) dans l'équation 2.4 est négligeable devant le premier terme (Van Der Waals) quelle que soit la distance. Ceci est confirmé par le tracé des profils de potentiel (Figure 2.7), qui sont en deçà de zéro, dans le puit de potentiel quelle que soit la distance. Ceci implique que les forces répulsives sont négligeables et que les particules s'attirent les unes les autres et sont en contacts. Les suspensions de CB que nous étudions ici sont donc bien des systèmes attractifs. Toutefois la rugosité des particules de CB, résultant en particulier de leur structure d'agrégats, suggèrent que ces contacts ont à priori lieu au niveau de certaines régions ayant de petite surfaces, i.e., des « points de contact ». Ceci expliquerait que ces forces attractives soient limitées et que de tels liens peuvent être relativement facilement à briser lorsque le matériau est mise en écoulement.

Il est important de préciser le rôle de la gomme arabique (GA) dans le cadre des suspensions aqueuses de CB. Comme nous le rappelions au début du chapitre 2, la GA est souvent utilisée comme tensioactif. Cependant dans le contexte des particules de CB, il conviendrait de voir la GA plutôt comme un « facilitateur » de la mise en contact de l'eau avec les surfaces hydrophobes de CB, moyennant toutefois des efforts mécaniques assez importants. Ces efforts mécaniques se traduisent ici par des mélanges à des fortes vitesses de rotation ( $\approx 2000$  trs/min) avec un agitateur à pales. Considérons dans un premier temps, le rôle de tensioactif de la GA dont la taille est  $\approx 20$  nm, ses propriétés stabilisatrices résultent de l'adsorption de ses molécules à la surface des gouttelettes de tailles beaucoup plus grandes  $\approx 1$   $\mu$ m (pour une émulsion) [4]. Les molécules de GA adsorbées forment en effet une couche autour des gouttelettes qui empêchent les phénomènes de coalescence par gêne stérique. Cependant, la situation diffère avec le CB, puisque les nodules (particules élémentaires) ne coalescent pas et ont une taille du même ordre de grandeur  $\approx 30$  nm [37] que les molécules de GA. La GA est

2. En considérant localement les particules de CB non sphériques comme des plan parallèles, nous avons ausculté les effets de la rugosité des particules sur les interactions. Il est donc important de préciser que pour un calcul plus complet, ces rugosités devraient être pris en compte, puisque *a priori* elles peuvent avoir un rôle importants sur les interactions [36].



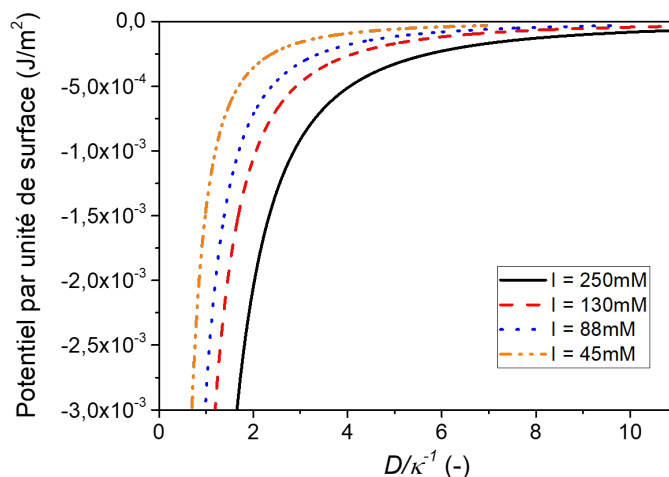


FIGURE 2.7 – Profil de potentiel  $V_{DLVO}$  par unité de surface pour les différentes forces ioniques en fonction de la distance séparant localement les deux particules adimensionnée par la longueur de Debye

dispersée dans l'eau, étant donnée la taille de ces molécules et leur fraction massique par rapport au CB, leur concentration volumique à titre d'exemple est de  $\approx 64\%$  pour une concentration volumique en CB de  $10\%$ . Cela suggère donc une configuration, dans laquelle les molécules de GA occupent l'ensemble du volume du liquide, sont proches les unes des autres, et sont situées tout autour des particules de CB. Dans ces conditions, nous pensons donc que les molécules de GA tendent essentiellement à amener l'eau au contact de la surface des particules de CB et favoriser ainsi une bonne mouillabilité de leur surface. Notons au passage qu'il pourrait y avoir adsorption de quelques unes des molécules de GA sur les particules de CB, toutefois, lors du mélange de la suspension les principaux effets restent les interactions colloïdales entre les particules de CB, et plus précisément, les forces attractives induisant un contact direct entre les particules de CB tandis que les molécules de GA restent autour de ces points. Les résultats sur la rhéologie des suspensions aqueuses de CB au chapitre 4, confirment l'hypothèse que les molécules de GA ne jouent pas un rôle significatif dans le comportement mécanique comme expliqué dans ce même chapitre.

## 2.3 Rhéométrie « classique »

### 2.3.1 Rhéomètre et géométries de mesure

Dans la cadre de cette thèse nous avons utilisé deux rhéomètres : le Kinesus Ultra+ et le Kinexus Pro de Malvern. Les deux rhéomètres sont pilotés en contraintes, ils permettent d'appliquer directement sur le rotor un couple tandis que l'application d'une déformation passe par une boucle de rétroaction. Étant donné la diversité des matériaux étudiés, nous avons utilisé les différentes géométries permettant de générer un écoulement de cisaillement présentées dans le chapitre 1. Nous présentons donc ici les caractéristiques de ces géométries :

- Nous avons utilisé une cellule de Couette striée pour éviter les glissements aux parois, ayant un entrefer fin  $e = 1.25$  mm avec  $R_1 = 12.5$  mm et  $R_2 = 13.75$  mm, de hauteur  $h = 37.5$  mm. Le rapport  $R_2/R_1 = 1.1$  étant proche de 1 on utilise

l'équation 1.24 pour le calcul du gradient de vitesse. La géométrie de Couette, nous a permis de travailler avec des matériaux pour lesquels des précisaillements importants étaient nécessaires afin d'éviter l'éjection du matériau de la cellule. Le fait que l'on travaille aussi avec des volumes d'échantillon assez importants, permet de minimiser l'impact d'éventuels effets de sédimentation et de séchage pour certains matériaux.

- Nous avons utilisé une cellule plan-plan strié, de rayon  $R = 25$  mm et  $H = 1$  mm. Elle s'est avérée très utile, pour travailler avec des matériaux très pâteux (seuils de contrainte élevés). Les autres avantages sont la faible quantité d'échantillon nécessaire et la modification de la taille de l'entrefer à souhait, sous réserve que les effets de la pesanteur restent négligeables.
- Nous avons utilisé une cellule cône-plan de rayon 25 mm et d'angle  $1^\circ$ . Cette géométrie permet d'avoir des grandeurs ( $\tau$  et  $\dot{\gamma}$ ) uniformes et donne des relations directes entre les valeurs macroscopiques mesurées ( $\Gamma$  et  $\Omega$ ) ce qui est idéal pour étudier les matériaux. Cependant cela n'est possible que pour l'étude des matériaux relativement peu pâteux pour lesquels les phénomènes de glissement sont absents, car les géométries ne sont pas striées. De plus, pour les suspensions ayant des éléments de taille assez importante ceux-ci peuvent se coincer entre le cône tronqué et la surface inférieure et générer des frictions.

### 2.3.2 Expériences de superposition

Dans cette thèse nous avons utilisé des expériences de superposition parallèle qui sont moins standards que les expériences en oscillation et en continue, pour étudier le régime solide des fluides à seuil. Elles consistent à superposer à une sollicitation (contrainte ou gradient de vitesse) constante, une sollicitation oscillatoire de faible amplitude dans la même direction. Le but ici est de sonder par des petites oscillations non destructives, un nouvel état fixe de la microstructure imposé par une large déformation [38]. Nous procédons de la manière suivante : durant les expériences de fluage dans lesquelles on applique différentes valeurs constantes de contrainte  $\tau_0$  on vient superposer une petite contrainte oscillatoire de telle sorte que la contrainte totale s'écrive :  $\tau = \tau_0 + \epsilon \sin(\omega t)$ . La déformation résultante s'écrit alors  $\gamma = \gamma_0 + \zeta \sin(\omega t - \phi)$  où  $\gamma_0$  est la déformation associée à la contrainte permanente  $\tau_0$  et  $\zeta$  est l'amplitude de la déformation. L'amplitude  $\epsilon$  est choisie de telle sorte qu'elle engendre une déformation additionnelle dans le domaine linéaire du matériau. On peut donc définir de même que dans des simples expériences oscillatoires (cf. chapitre 1), un module « élastique »  $G'$  et un module « visqueux »  $G''$  associés au comportement du matériau durant ces expériences de superposition :

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\epsilon}{\zeta} \cos(\phi) \\ G'' &= \frac{\epsilon}{\zeta} \sin(\phi) \end{aligned} \tag{2.5}$$

Étant donné que lors des mesures de superposition parallèle, les déformations (ou écoulements) induit par les oscillations et la contrainte permanente sont dans la même direction, il existe un fort couplage entre les deux écoulements [39] qui nécessitent quelques précautions pour une bonne interprétation des mesures [6]. Il faut en particulier que la sollicitation oscillatoire ne perturbe pas la sollicitation permanente. Pour vérifier cela,  $\epsilon$  l'amplitude de la contrainte oscillante est choisie de telle sorte qu'elle soit assez faible devant la contrainte permanente. Cette condition est vérifiée pour toutes

nos expériences dans la suite en s'assurant que la déformation résultante en imposant  $\epsilon$  est dans le domaine linéaire du matériau et vaut  $\zeta \approx 10^{-3}$  ce qui est très petit devant les déformations critiques correspondant au seuil de contrainte des matériaux  $\approx 10^{-1}$ , et finalement que le ratio  $\epsilon/\tau_c \approx 10^{-2}$ .

Enfin, il faudrait aussi que la période des oscillations ( $T = 1/f$ ) soit petite devant le temps caractéristique de l'écoulement ( $1/\dot{\gamma}$ ), afin que lors d'un aller-retour du rotor la microstructure du matériau n'est pas suffisamment changé. Dans la suite cette condition est toujours respectée dans le régime solide de nos matériaux, puisque le temps caractéristique de l'écoulement est très grand  $\dot{\gamma} \approx 0$  et que la fréquence vaut 1 Hz, en revanche dans le régime liquide ce n'est pas toujours le cas.

## 2.4 Rhéométrie locale par IRM

Les expériences de rhéométrie classique en écoulement des suspensions de CB ou de xanthane, ont été complétées par des expériences de rhéométrie locale par IRM. Nous présentons dans ce qui suit le principe général de l'IRM, puis de la vélocimétrie par IRM et enfin le dispositif de mesure que nous avons utilisé.

### 2.4.1 Principe général de l'IRM

L'IRM est une technique très utilisée, avec des champs d'application variés. En médecine, elle est utilisée afin d'obtenir des images de l'intérieur du corps humain. En science des matériaux, elle permet de réaliser des mesures locales de profil de vitesse pour des matériaux en écoulement ou de densité [40]. Son principe repose sur le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La RMN consiste à modifier l'aimantation des éléments constituant le matériau étudié en appliquant un champ magnétique, sans affecter les autres propriétés. Généralement l'élément du matériau utilisé est le noyau d'hydrogène ou proton qui possède un « spin » de  $1/2$  et donc un moment magnétique, en raison de sa forte abondance isotopique et dans la nature (en particulier dans les matériaux organiques). En l'absence de champ magnétique externe les spins ont une orientation globale désordonnée du fait de l'agitation thermique. Par conséquent le champ magnétique globale résultant pour un ensemble de protons est nul. Par contre si on applique un champ magnétique statique  $\underline{B}_0$  suivant  $z$ , les spins s'alignent dans la même direction que  $\underline{B}_0$  et l'aimantation globale résultante devient non nulle. Dans cet état d'équilibre il n'y a pas de composante transverse. La superpo-

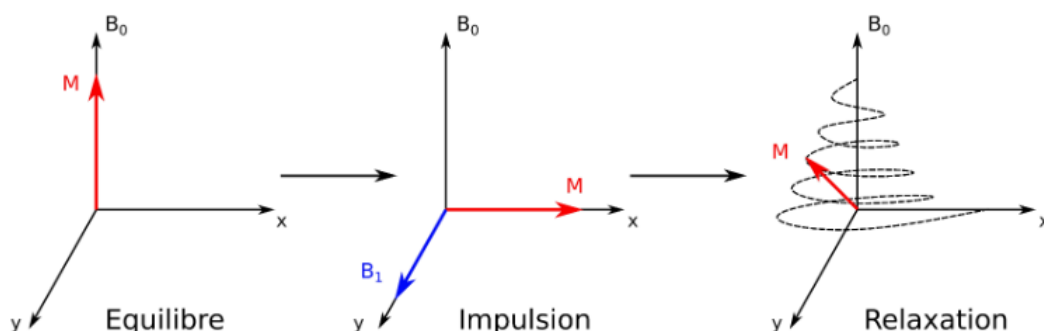


FIGURE 2.8 – Illustration d'une relaxation après une impulsion à  $90^\circ$ .

sition d'un champ magnétique  $\underline{B}_1$  sous forme d'impulsion (une onde électromagnétique

radiofréquence) orthogonale à  $\underline{B}_0$ , engendre le basculement de l'aimantation globale dans le plan transverse  $xOy$ , moyennant que la durée d'émission de l'onde soit correctement choisie. Une fois l'impulsion relâchée, l'aimantation globale retourne à sa position initiale en précessant autour de  $\underline{B}_0$  à la fréquence de Larmor  $\omega_0 = \gamma B_0$  et en relaxant avec des temps caractéristiques qui dépendent de l'environnement physico-chimique des protons (Figure 2.8).  $\gamma$  représente la rapport gyromagnétique et constitue une propriété intrinsèque du noyau :  $\gamma_{1H} = 2.675 \times 10^8 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ . On enregistre alors le signal émis durant la relaxation vers la position d'équilibre et on en déduit toutes les informations analytiques, en particulier les temps de relaxations  $T_1$  et  $T_2$ .  $T_1$  représente le temps caractéristique pour que la composante suivant  $z$  soit rétablie et  $T_2$  le temps caractéristique pour que la composante transverse disparaisse, et on a toujours  $T_1 \geq T_2$ .

### 2.4.2 Vélométrie par IRM

Nous décrivons ici les principes généraux, permettant de mesurer le profil de vitesse par IRM dans le rhéomètre. Pour des descriptions plus détaillées des séquences et des méthodes développées le lecteur est invité à se référer aux articles suivants [41][42].

La vitesse dans le rhéomètre est mesurée en rajoutant des gradients de champ magnétique au champs magnétique statique à l'aide de bobines. Le champs magnétique total s'écrit alors  $\underline{B}(r) = \underline{B}_0 + \underline{G} \cdot \underline{r}$ . L'application d'une impulsion transverse  $\underline{B}_1$ , implique alors que chaque proton précesse avec une fréquence  $\omega_0(r)$  dépendant de sa position car le champ magnétique à une position  $r$  donnée est différent. On peut ainsi donc à l'aide des signaux enregistrés, déterminer de manière précise la position des protons.

Un exemple d'une séquence RMN de base (profil de vitesse en 1D) utilisée pour les mesures de vélocimétrie IRM est présentée sur la figure 2.9. Il s'agit de la séquence

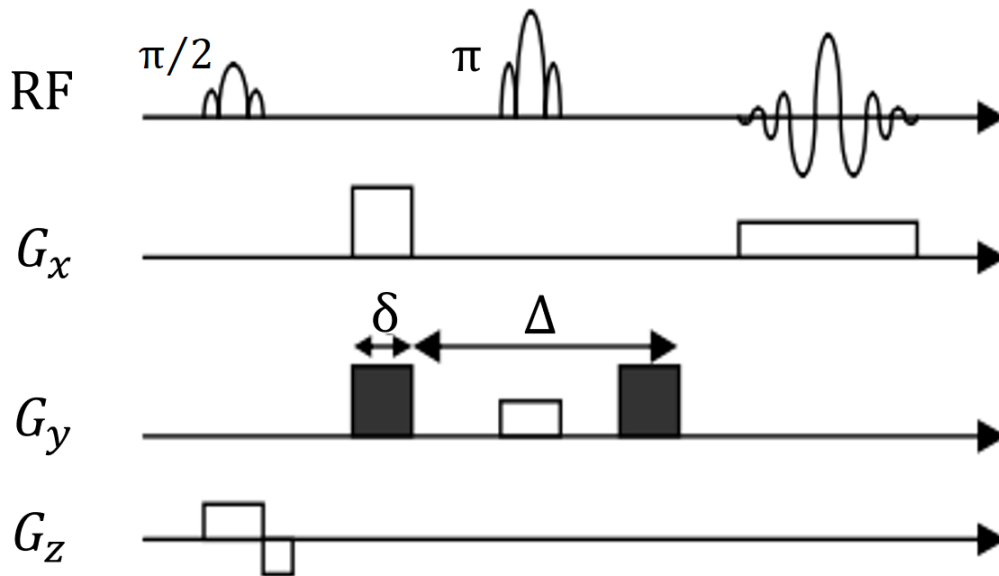


FIGURE 2.9 – Séquence RMN de « Pulsed Field Gradient » permettant de mesurer la vitesse. Extrait de [43].

« Pulsed Field Gradient » (PFG). Dans cette séquence deux impulsions radiofréquences

sont émises afin de sélectionner et délimiter dans les directions  $x$  et  $z$  un barreau le long d'un diamètre dans la cellule Couette (Figure 2.10). Les gradients de champ suivant  $x$ , permettent de récupérer des informations spatiales sur le signal le long de  $x$  au moment de la mesure du signal. Les impulsions de gradients permettant le codage de la vitesse (en noir), d'amplitude  $G$ , de durée  $\delta$  et séparées par une durée  $\Delta$  dans la direction  $y$  introduit dans le signal un déphasage qui est directement proportionnel à la vitesse orthoradiale  $v_\theta$  et s'écrit :

$$\varphi(r) = \gamma G \delta \Delta v_\theta(r) \quad (2.6)$$

avec ici  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du proton.

Le profil de vitesse est finalement obtenu à partir de deux images successives provenant des gradients de champs suivant  $x$ , réalisés respectivement en présence et en absence des gradients de « codage », et en soustrayant les deux phases issues des images en chaque point de coordonné radiale  $r$  dans la zone de mesure. Bien que théoriquement deux images seulement suffisent pour mesurer le profil de vitesse, un grand nombre d'image (le nombre d'accumulation de signal) est généralement nécessaire pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Le profil de vitesse est moyenné sur le nombre d'image [44].

### 2.4.3 Dispositif de mesure

Les expériences de vélocimétrie par IRM en cellule de Couette (Figure 2.10b), rapportées dans cette thèse, ont été réalisées chez Bruker Biospin GmbH en Allemagne. La méthode de RMN utilisée pour la mesure de la vitesse est basée sur la séquence « Pulsed Gradient Spin Echo Velocity Imaging » [45], qui génère une carte 2D de la vitesse résolue spatialement. De cette carte 2D, on récupère des profils 1D de la vitesse orthoradiale, dans l'entrefer de la cellule de Couette avec une résolution spatiale de 55  $\mu\text{m}$ . La cellule de Couette est constituée d'un cylindre interne en polyétheréthércétone (PEEK) de rayon  $R_1 = 7$  mm, de longueur  $h = 60$  mm avec un entrefer  $e = 2$  mm. Le cylindre interne strié est monté sur un moteur permettant d'imposer des vitesses de rotation comprises entre 0.3 et 600 trs/min, tandis que le cylindre externe est maintenu immobile. La cellule est insérée dans un spectromètre RMN générant un champ magnétique statique vertical  $\underline{B}_0 = 7$  T soit une fréquence de Larmor  $\omega_0 \approx 300$  MHz. La fenêtre d'acquisition est un parallélogramme de longueur radiale 7 mm et de largeur tangentielle 18 mm, située dans le plan perpendiculaire à l'axe du cylindre (Figure 2.10c).

Les mesures de vélocimétrie par IRM donne le profil de vitesse orthoradiale  $v_\theta(r)$  dans l'entrefer. Ceci permet donc d'obtenir des informations à l'échelle locale de l'écoulement du matériau. En particulier, on rappelle que connaissant le profil de vitesse dans l'entrefer, le gradient de vitesse local nous est donné par l'équation 1.20 qui se réécrit :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{v_\theta}{r} - \frac{dv_\theta}{dr}. \quad (2.7)$$

En pratique on impose différentes valeurs de vitesse au niveau du cylindre interne afin d'obtenir différents profils de vitesse dans l'entrefer. En combinant des mesures de contrainte avec ces mesures de gradient de vitesse locales, on peut reconstruire la courbe d'écoulement  $\tau = f(\dot{\gamma})$  du matériau. Cependant le rhéomètre de l'IRM n'est pas équipé d'un capteur permettant de mesurer le couple directement au niveau du cylindre interne. Les mêmes vitesses suivant la même procédure que celle dans l'IRM,

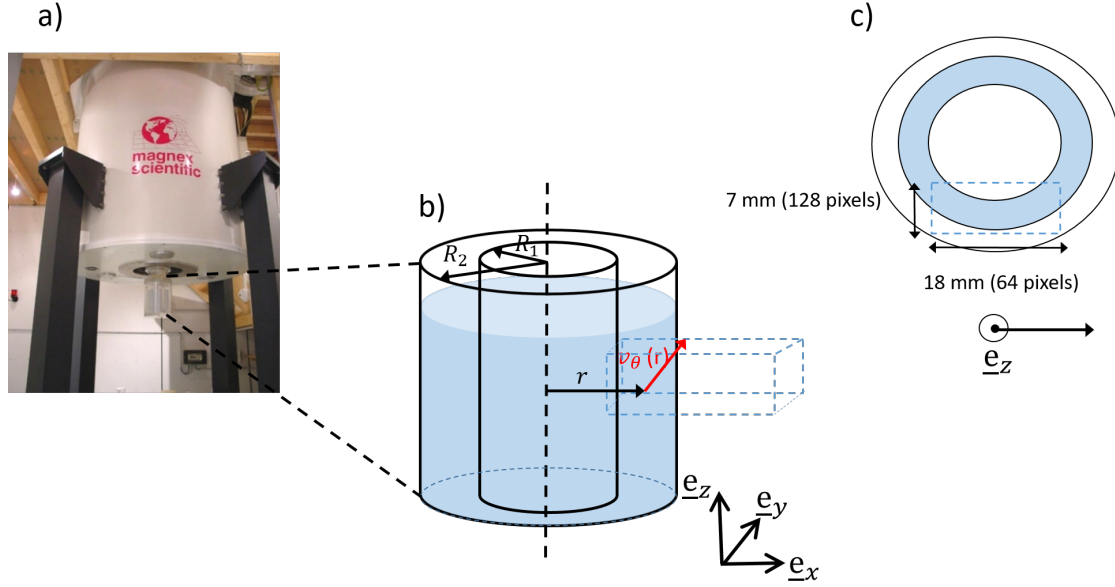


FIGURE 2.10 – a) Spectromètre RMN du laboratoire Navier avec la cellule Couette en bas prête à être insérée. b) Schéma de la cellule Couette insérée dans l'IRM où la zone en pointillée représente la zone choisie pour l'acquisition du champ de vitesse. c) Coupe transverse présentant la fenêtre d'acquisition du champs de vitesse.

sont appliquées au niveau du cylindre interne mais cette fois adapté au rhéomètre commercial, afin de mesurer le couple  $\Gamma$  correspondant. La connaissance du couple nous permet de déterminer la distribution de contrainte dans l'entrefer, en chaque point de coordonnée radiale  $r$  à partir de l'équation 1.17 qui est rappelée ici :

$$\tau(r) = \frac{\Gamma}{2\pi h r^2} \quad (2.8)$$

À partir des équations 2.7 et 2.8 on en déduit alors directement la courbe d'écoulement  $\tau(r) = f(\dot{\gamma}(r))$  du matériau.

#### 2.4.4 Sédimentation dans les suspensions de CB : apport de l'IRM

Nous avons fait remarquer au chapitre 1 que comme  $Pe = 0.15$  (pas trop loin de 1) les particules de CB étaient à la frontière des systèmes colloïdaux et non colloïdaux, et donc soumis aussi bien à l'agitation thermique qu'à la sédimentation. À l'échelle d'un récipient, afin d'évaluer les effets de la sédimentation qui a tendance à regrouper les particules dans une région donnée et les effets de l'agitation thermique (mouvement Brownien) qui a tendance à les redistribuer homogènement, on peut suivre les profils de concentration dans une suspension aqueuse de CB en fonction de la hauteur du récipient à l'IRM.

Nous avons réalisé des profils de concentration volumique à l'aide de l'IRM de Navier sur une suspension de CB de 8% en présence de sel  $I = 88$  mM. L'IRM permet à l'aide de la connaissance des temps de relaxation  $T_{2b}$  du fluide suspendant (sans particules) et le temps de relaxation  $T_2$  de la suspension, de remonter à la fraction volumique dans

une pâte à partir de la relation suivante :

$$\phi = \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2b}}}{r_2 + \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2b}}} \quad (2.9)$$

où  $T_2 = 80$  ms,  $T_{2b} = 1300$  ms et la relaxivité  $r_2 = 0.135$  ms<sup>-1</sup> ont été mesurées à l'IRM. On peut ainsi reconstruire les profils de concentration suivant  $z$  (voir figure 2.11).

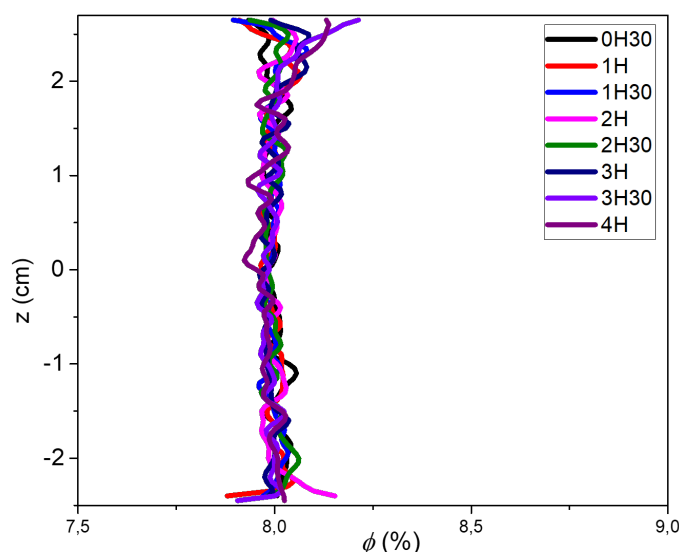


FIGURE 2.11 – Profils de concentration volumique pour une suspension de CB ( $\phi = 8\%$  et  $I = 88$  mM) en fonction de la hauteur, obtenus à l'IRM.

Les profils de concentration ne présentent pas une tendance particulière et la concentration volumique n'est quasiment pas modifiée et ce pour plusieurs heures, cela signifie que la sédimentation de particules dans le récipient est négligeable contrairement *a priori* à ce que le calcul précédent du Peclet semblait suggérer. En fait, cette sédimentation négligeable des particules de CB résulte de leurs interactions colloïdales qui favorisent la formation d'un réseau fixe empêchant les particules de sédimenter. Ce réseau peut *a priori* rester stable pendant des jours en l'absence de contrainte extérieure. Ceci permet donc de confirmer la présence des interactions colloïdales dans les suspensions aqueuses de CB. De plus, comme ces profils ont été obtenus après diverses manipulations on ne s'attend pas à des effets de sédimentation spécifiques en cisaillement dans le rhéomètre, ce qui est confirmé par la reproductibilité des expériences au rhéomètre après plusieurs précisaillements pour des gammes de concentrations volumiques assez similaires (voir chapitre 4).

## Bibliographie

- [1] J F Caius and K S Radha. The gum arabic of the bazaars and shops of Bombay. *Journal of Bombay Natural History Society*, 41 :261–271, apr 1942. 52



- [2] William Benton. EBritannica. In *Encyclopedia Britannica*, pages 257–259. Chicago, 1966. 52
- [3] Qi Wang, Walther Burchard, Steve W. Cui, Xiaoqing Huang, and Glyn O. Phillips. Solution properties of conventional gum arabic and a matured gum arabic (Acacia (sen) SUPER GUM). *Biomacromolecules*, 9(4) :1163–1169, 2008. 52
- [4] M. L. Jayme, D. E. Dunstan, and M. L. Gee. Zeta potentials of gum arabic stabilised oil in water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 13(6) :459–465, 1999. 52, 60
- [5] Xiaobei Li, Hongbin Zhang, Qiangwei Jin, and Zhixiang Cai. Contribution of arabinogalactan protein to the stabilization of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 78 :55–61, 2018. 52
- [6] Lucie Ducloué. *Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés*. PhD thesis, Université Paris-EST, 2015. 53, 54, 62
- [7] C. Mabille, V. Schmitt, Ph Gorria, F. Leal Calderon, V. Faye, B. Deminière, and J. Bibette. Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions. *Langmuir*, 16(2) :422–429, 2000. 53
- [8] Xiao Zhang. *Glissement et élongation des fluides à seuil*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2019. 53
- [9] Philippe Coussot. *Rhéophysique, la matière dans tous ses états*. EDP Sciences, cnrs edition, jan 2012. 54
- [10] Pierre Lidon. *Effet d’ultrasons de puissance sur les matériaux mous : vers des matériaux ”acousto-rhéologiques ”*. PhD thesis, Université de Lyon, 2016. 55
- [11] J. M. Piau. Carbopol gels : Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges. Meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 144(1) :1–29, 2007. 55
- [12] David Lee, Iris A Gutowski, Arthur E Bailey, Laurent Rubatat, John R de Bruyn, and Barbara J Frisken. Investigating the microstructure of a yield-stress fluid by light scattering. *Physical Review E*, 83 :031401, 2011. 55
- [13] B. Géraud, L. Jørgensen, C. Ybert, H. Delanœ-Ayari, and C. Barentin. Structural and cooperative length scales in polymer gels. *European Physical Journal E*, 40(5), 2017. 55
- [14] Fabien Mahaut. *Comportement rhéologique de suspensions de particules non colloïdales plongées dans des fluides à seuil*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2009. 55
- [15] Paul Luckham and Sylvia Rossi. The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82 :43–92, oct 1999. 55
- [16] H. Van Damne, P. Levitz, J. J. Fripiat, J. F. Alcover, L. Gatineau, and F. Bergaya. *Physics of Finely Divided Matter*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. 55



- [17] M Morvan, D Espinat, J Lambard, and Th. Zemb. Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 82(2) :193–203, 1994. 55
- [18] Ziad Ben Mohamed Zarrouk. *Etude de la transition solide-liquide au sein d'un fluide thixotrope*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2010. 56
- [19] Frédéric Pignon, Albert Magnin, and Jean Michel Piau. Butterfly light scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel. *Physical Review Letters*, 79(23) :4689–4692, 1997. 56
- [20] Ki Won Song, Yong Seok Kim, and Gap Shik Chang. Rheology of concentrated xanthan gum solutions : Steady shear flow behavior. *Fibers and Polymers*, 7(2) :129–138, 2006. 56
- [21] Michel Milas, Wayne F. Reed, and Sylvain Printz. Conformations and flexibility of native and re-natured xanthan in aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 18(3) :211–221, 1996. 56
- [22] Yasuhiro Matsuda, Yusuke Blyajima, and Takahiro Sato. Thermal denaturation, renaturation, and aggregation of a double-helical polysaccharide xanthan in aqueous solution. *Polymer Journal*, 41(7) :526–532, 2009. 56
- [23] E R Morris, D A Rees, G Young, M D Walkinshaw, and A Darke. Order-disorder transition for a bacterial polysaccharide in solution. A role for polysaccharide conformation in recognition between *Xanthomonas* pathogen and its plant host. *Journal of Molecular Biology*, 110(1) :1–16, 1977. 56
- [24] E. Pelletier, C. Viebke, J. Meadows, and P. A. Williams. A rheological study of the order-disorder conformational transition of xanthan gum. *Biopolymers*, 59(5) :339–346, 2001. 56
- [25] Audrey Roy. *Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane*. PhD thesis, Université du Havre, 2017. 56
- [26] W B Russel, D A Saville, and W R Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989. 57
- [27] Jörg Stetefeld, Sean A. McKenna, and Trushar R. Patel. Dynamic light scattering : a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*, 8(4) :409–427, 2016. 57
- [28] Jacob Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 2011. 58, 60
- [29] M. V. Smoluchowski. Handbook of Electricity and Magnetism. Leipzig, 1921. 58, 59
- [30] ROBERT J. HUNTER. The Calculation of Zeta Potential. In *Zeta Potential in Colloid Science*, pages 59–124. 1981. 59
- [31] Yan Zhang, Aditya Narayanan, Frieder Mugele, Martien A. Cohen Stuart, and Michel H.G. Duits. Charge inversion and colloidal stability of carbon black in battery electrolyte solutions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 489 :461–468, 2016. 59

- [32] H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J. M. Tarascon, P. Poulin, and A. Colin. Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications : Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles. *Carbon*, 119 :10–20, 2017. 59
- [33] Jennifer Fusier. *Suspensions floculées modèles : de la caractérisation à la modélisation*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2017. 59
- [34] D. Al Mahrouqi, J. Vinogradov, and M. D. Jackson. Zeta Potential of Artificial and Natural Calcite in Aqueous Solution. *Advances in colloid and interface science*, 240 :60–76, 2017. 59
- [35] Stephen B. Johnson, Adrian S. Russell, and Peter J. Scales. Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 141(1) :119–130, 1998. 59
- [36] Juan D. Olarte-Plata, Gøran Brekke-Svaland, and Fernando Bresme. The influence of surface roughness on the adhesive interactions and phase behavior of suspensions of calcite nanoparticles. *Nanoscale*, 12(20) :11165–11173, 2020. 60
- [37] V. Trappe and D. A. Weitz. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Physical Review Letters*, 85(2) :449–452, 2000. 60
- [38] Quentin Barral. *Superposition d’écoulements orthogonaux dans des fluides complexes : mise en place de l’expérience, application aux suspensions et aux fluides à seuil*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2012. 62
- [39] Sunhyung Kim, Jan Mewis, Christian Clasen, and Jan Vermant. Superposition rheometry of a wormlike micellar fluid. *Rheologica Acta*, 52(8-9) :727–740, 2013. 62
- [40] G Ovarlez, S Rodts, A Ragouilliaux, P Coussot, J Goyon, and A Colin. Wide-gap Couette flows of dense emulsions : Local concentration measurements, and comparison between macroscopic and local constitutive law measurements through magnetic resonance imaging. *Physical Review E*, 78(3) :36307, sep 2008. 63
- [41] A.D. HANLON, S.J. GIBBS, L.D. HALL, D.E. HAYCOCK, W.J. FRITH, and S. ABLETT. RAPID MRI AND VELOCIMETRY OF CYLINDRICAL COUETTE FLOW. *Magnetic Resonance Imaging*, 16(8) :953–961, 1998. 64
- [42] J. S. Raynaud, P. Moucheron, J. C. Baudez, F. Bertrand, J. P. Guilbaud, and P. Coussot. Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *Journal of Rheology*, 46(3) :709–732, 2002. 64
- [43] Stéphane Rodts, François Bertrand, Sébastien Jarny, Philippe Poullain, and Pascal Moucheron. Développements récents dans l’application de l’IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides. *Comptes Rendus Chimie*, 7(3-4) :275–282, 2004. 64
- [44] Julie Goyon. *Matériaux amorphes : des solides qui coulent de façon collective*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2008. 65
- [45] Paul T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, 1991. 65

# Chapitre 3

## Comportement élastoplastique des fluides à seuil modèles

Ce chapitre présente l'étude du comportement dans le régime solide de différents fluides à seuil modèles (émulsion concentrée d'huile dans eau à 87%, gel à cheveux ou carbopol, bentonite et laponite) dont les caractéristiques et la préparation ont déjà été présentées dans le chapitre 2. Dans un premier temps, au moyen des expériences de superposition nous sondons la structure des matériaux sous déformation en suivant les évolutions des modules élastiques. Ensuite les expériences de fluage et de récupération nous permettent d'apprécier les déformations plastiques et élastiques, des matériaux et d'en déduire une description du comportement mécanique des fluides à seuil dans leur régime solide. La plupart des résultats présentés dans ce chapitre ont été insérés pour publication dans l'article suivant [1].

### Sommaire

---

|                                                                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.1 Propriétés élastiques sous déformation . . . . .</b>                                                          | <b>72</b> |
| 3.1.1 Description des tests de fluage : procédure et analyse . . . . .                                               | 72        |
| 3.1.2 Cas particulier des fluides à seuil thixotropes : définition d'un état de référence . . . . .                  | 72        |
| 3.1.3 Transition solide-liquide des fluides à seuil simple et thixotropes lors des fluages . . . . .                 | 73        |
| 3.1.4 Mesure simultanée des modules viscoélastiques ( $G'$ et $G''$ ) pendant les fluages . . . . .                  | 78        |
| 3.1.4.1 Module élastique : constant dans le régime solide et effondrement lors de la transition solide-liquide . . . | 80        |
| 3.1.4.2 Module visqueux : description des évolutions dans le régime liquide . . . . .                                | 81        |
| 3.1.4.3 Conclusion . . . . .                                                                                         | 82        |
| <b>3.2 Mesures des déformations élastiques et plastiques . . . . .</b>                                               | <b>83</b> |
| <b>3.3 Modélisation du comportement élastoplastique dans le régime solide</b>                                        | <b>87</b> |
| 3.3.1 Modèle à un seul élément élastoplastique . . . . .                                                             | 87        |
| 3.3.2 Modèle à plusieurs éléments élastoplastiques en série et continue                                              | 89        |
| 3.3.2.1 Observation expérimentale 1 : $\gamma_p \propto \tau^2$ . . . . .                                            | 90        |
| 3.3.2.2 Observation expérimentale 2 : $\Delta\gamma_e \propto \tau^2$ . . . . .                                      | 91        |
| 3.3.2.3 Observation expérimentale 3 : $\Delta\gamma_e = \gamma_p$ . . . . .                                          | 91        |
| 3.3.3 Du modèle à la description des matériaux . . . . .                                                             | 92        |
| <b>3.4 Conclusion . . . . .</b>                                                                                      | <b>93</b> |

### 3.1 Propriétés élastiques sous déformation

Nous désirons apporter une description détaillée du comportement mécanique des fluides à seuil susmentionnés, dans leur régime solide. Il importe au préalable de distinguer clairement le régime solide et liquide de ces matériaux. Pour ce faire, nous réalisons des tests de fluage en rhéométrie classique. Dans tout le chapitre 3 nous avons utilisé uniquement deux géométries dont les caractéristiques complètes sont présentées au chapitre 2. Pour les expériences avec la bentonite et la laponite, où les gradients de vitesse (en précisaillement et en fluage) atteints sont assez élevés (Figure 3.5) nous avons choisi la géométrie de Couette striée pour éviter que les matériaux ne soient expulsés de la géométrie. En revanche une géométrie à disque parallèle striée pour l'émulsion et le carbopol a été utilisé car, comme les gradients de vitesse sont assez modérés (Figure 3.5), nous avons privilégié la mise en place assez simple et l'utilisation de faibles volumes des échantillons que favorise cette géométrie.

#### 3.1.1 Description des tests de fluage : procédure et analyse

Pour les tests de fluage, on applique différents niveaux de contrainte au matériau et on suit la déformation en fonction du temps. Les contraintes sont appliquées de manière aléatoire, pour éviter de donner un ordre quelconque à l'histoire mécanique du matériau qui pourrait éventuellement influencer sur sa réponse. Dans le régime solide, pour une contrainte donnée la déformation résultante du matériau est finie, donc on a des droites horizontales (Figure 3.1a à Figure 3.4a). Dans le régime liquide et en écoulement permanent, pour une contrainte donnée le matériau s'écoule à un gradient de vitesse donné (Figure 3.5). Ainsi dans une représentation en échelle logarithmique de la déformation résultante en fonction du temps, on obtient des droites de pente 1 (Figure 3.1a à Figure 3.4a). Ceci permet donc de distinguer de manière claire la gamme des contraintes correspondant au régime solide et celle correspondant au régime liquide, et de déterminer au passage la contrainte seuil qui correspond à la plus petite valeur de contrainte pour laquelle la déformation résultante présente une droite de pente 1 dans un tracé en échelle logarithmique.

#### 3.1.2 Cas particulier des fluides à seuil thixotropes : définition d'un état de référence

Selon que le matériau est un fluide à seuil simple ou thixotrope, le protocole de fluage doit être soigneusement pensé. En effet, dans le cas d'un fluide à seuil thixotrope les propriétés mécaniques du matériau ( $\tau_c$  et  $G'$ ) sont des fonctions du temps et dépendent de l'histoire mécanique du matériau. Afin donc de réaliser des tests quelconques qui soient comparables entre eux, il nous faut réussir à définir un état de référence en appliquant une histoire mécanique commune avant chaque test. En revanche dans un fluide à seuil simple, les propriétés mécaniques ( $\tau_c$  et  $G'$ ) sont indépendantes de l'histoire mécanique du matériau, donc cela n'est généralement pas nécessaire.

Dans notre cas, la bentonite et la laponite sont deux fluides à seuil thixotropes. Afin de réaliser les tests de fluages, il nous faut donc définir un état de référence [2][3]. Ici nous avons d'abord appliqué un fort cisaillement ( $150 \text{ s}^{-1}$  pour la bentonite et  $500 \text{ s}^{-1}$

pour la laponite) pendant 1 min, afin d’effacer l’histoire du matériau. Puis nous avons laissé le matériau au repos pendant 1 min en imposant une contrainte nulle<sup>1</sup>, ce qui permet au matériau de se restructurer et d’atteindre un état de référence donné. À partir de cet état de référence, on peut appliquer une contrainte et suivre la déformation au cours du temps. La même procédure est ensuite répétée pour les différents niveaux de contrainte.

L’émulsion et le carbopol (gel à cheveux) par contre sont des fluides à seuil simples. L’histoire de l’écoulement n’influence pas les évolutions du  $G'$  et de  $\tau_c$ , qui sont fixes. En revanche après un écoulement, il subsiste *a priori* des contraintes résiduelles à l’intérieur de ces matériaux qui en relaxant modifient légèrement les déformations mesurées dans le régime solide. Ainsi, de même que pour les matériaux thixotropes nous définissons un état de référence, en précisant ( $\approx 10$  s) les deux matériaux à  $100 \text{ s}^{-1}$  et nous laissons au repos (arrêt à contrainte nulle) pendant 1 min en espérant que le matériaux relaxe complètement [4][5].

### 3.1.3 Transition solide-liquide des fluides à seuil simple et thixotropes lors des fluages

Sur les figures 3.1a à 3.4a sont reportés les résultats des tests de fluage appliqués aux différents matériaux. On peut donc distinguer clairement les régimes solides et liquides de nos matériaux. Par ailleurs, on note une transition solide-liquide assez lisse pour le carbopol et l’émulsion, puisque quand  $\tau \rightarrow \tau_c^-$ , respectivement pour le carbopol et l’émulsion on a  $\dot{\gamma} \rightarrow 0.034$  et  $0.14 \text{ s}^{-1}$  (voir les figures 3.1a et 3.2a).

En revanche lors de la transition solide-liquide de la bentonite et de la laponite, on observe une forte discontinuité du gradient de vitesse puisque quand  $\tau \rightarrow \tau_c^-$ , respectivement pour la bentonite et la laponite on a  $\dot{\gamma} \rightarrow 175$  et  $104 \text{ s}^{-1}$  (voir les figures 3.3a et 3.4a). Cette discontinuité du gradient de vitesse lors de la transition solide-liquide des fluides à seuil thixotropes, correspond au phénomène de « bifurcation de viscosité » des fluides à seuil thixotropes observés cette fois lors de leur transition liquide-solide [6][7]. Le phénomène de bifurcation de viscosité traduit le fait que quand  $\tau \rightarrow \tau_c^+$ , comme  $\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_c$  on a une viscosité apparente  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$  finit contrairement au fluide à seuil simple [8]. Dans ce chapitre, puisque nous nous intéressons essentiellement au régime solide des fluides à seuil ces effets n’impactent pas ce qui va suivre, mais ils valent toutefois la peine d’être au moins mentionnés<sup>2</sup>.

---

1. L’application d’une contrainte nulle assure un véritable repos au matériau dans un rhéomètre à contrainte imposée, contrairement à un gradient de vitesse nulle puisque la boucle de rétroaction induit un bruit de contrainte pour maintenir le zéro.

2. Nous reviendrons sur ces phénomènes de manière un peu plus détaillée dans le chapitre 4 lors de l’étude de l’écoulement des suspensions aqueuses de CB, un autre matériau thixotrope.

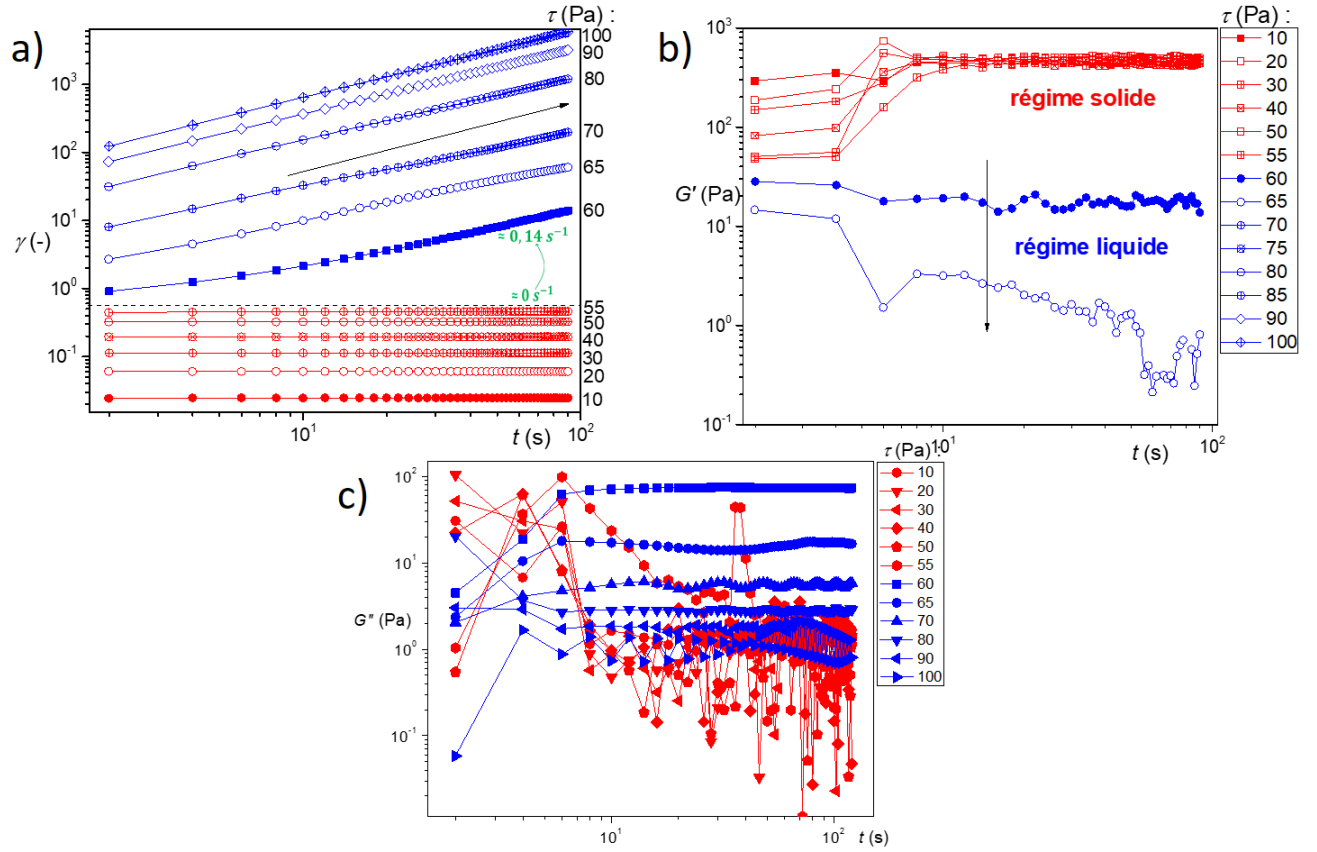


FIGURE 3.1 – Expériences de superposition sur l’émulsion : a) la réponse en déformation au cours du temps pour les différentes valeurs de contrainte (fluage). La droite fléchée de pente 1 indique que le régime stationnaire est atteint dans le régime liquide. Le saut de gradient de vitesse entre le régime solide et le régime liquide en stationnaire est indiquée par les données en vert. b) Mesures simultanées de  $G'$  pendant ces tests de fluage. c) Mesures simultanées de  $G''$  pendant ces tests de fluage.

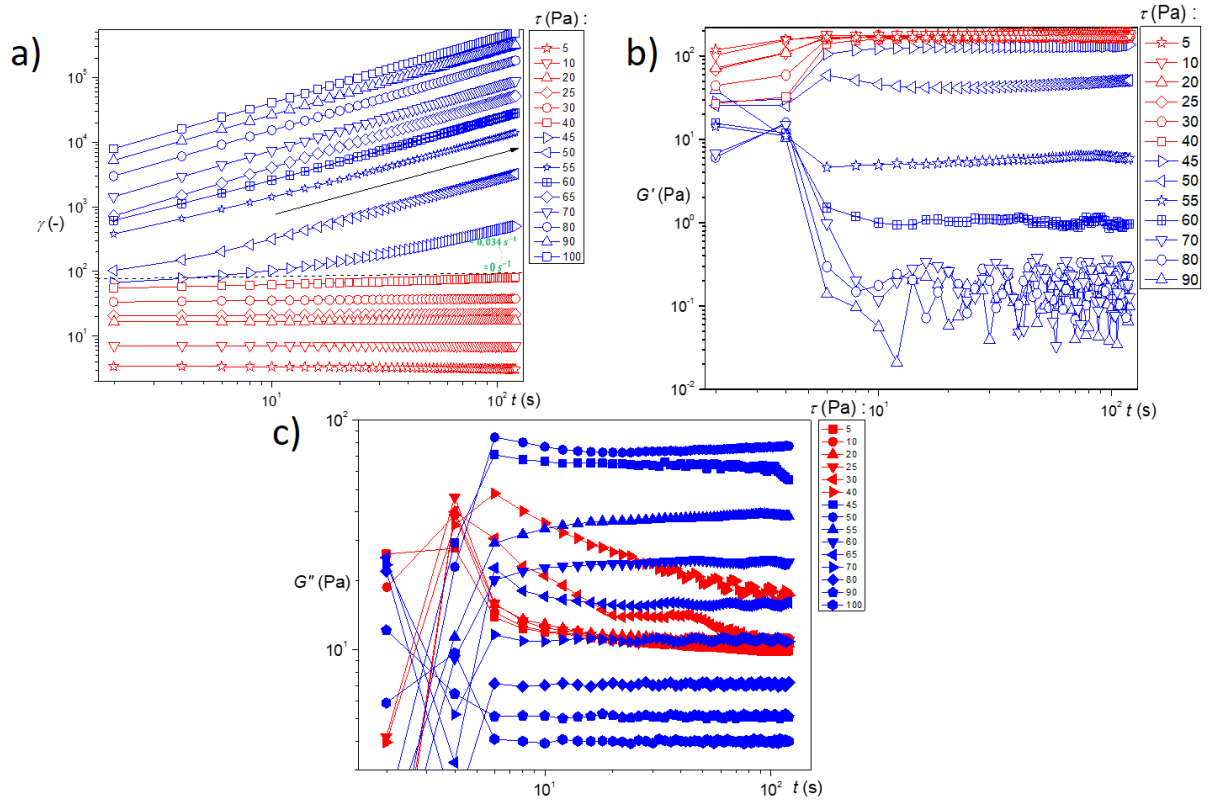


FIGURE 3.2 – Expériences de superposition sur le carbopol : a) la réponse en déformation au cours du temps pour les différentes valeurs de contrainte (fluage). La droite fléchée de pente 1 indique que le régime stationnaire est atteint dans le régime liquide. Le saut de gradient de vitesse entre le régime solide et le régime liquide en stationnaire est indiquée par les données en vert. Mesures simultanées de b)  $G'$  et c)  $G''$  pendant ces tests de fluage.

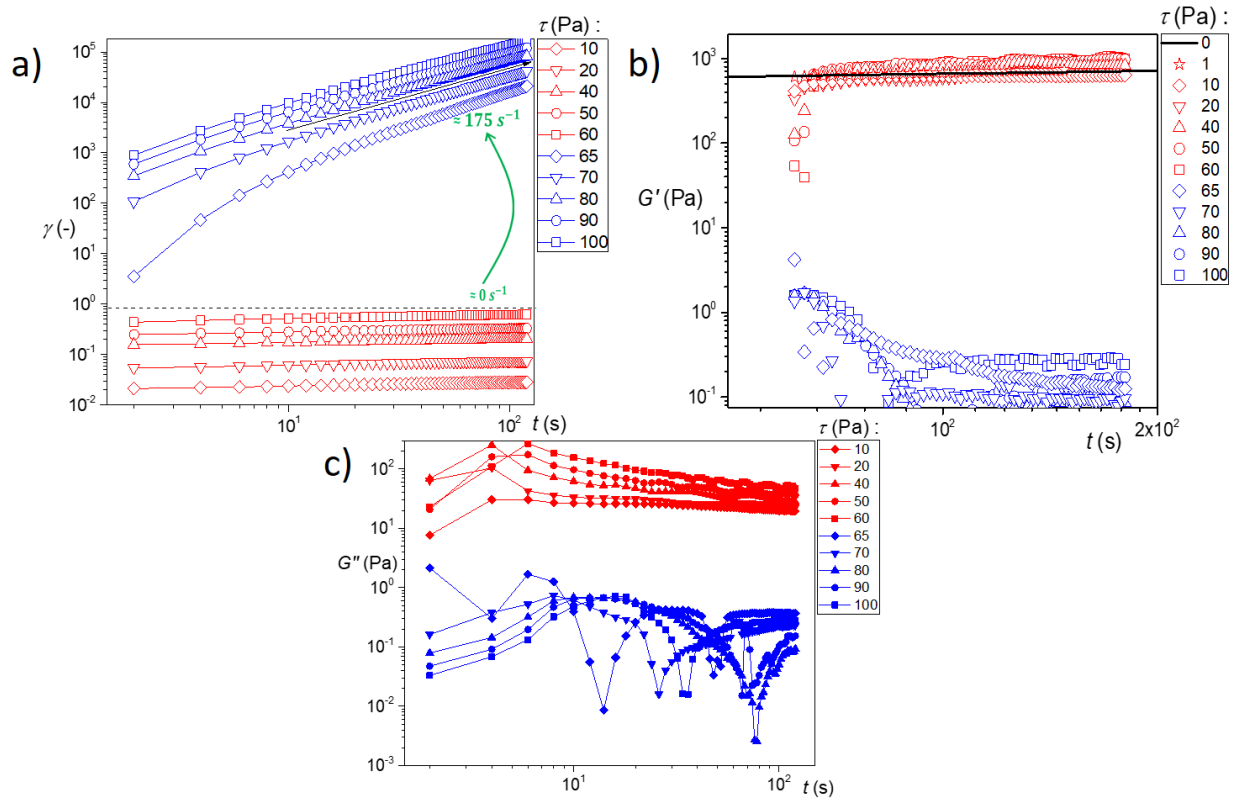


FIGURE 3.3 – Expériences de superposition sur la bentonite : a) la réponse en déformation au cours du temps pour les différentes valeurs de contrainte (fluage). La droite fléchée de pente 1 indique que le régime stationnaire est atteint dans le régime liquide. Le saut de gradient de vitesse entre le régime solide et le régime liquide en stationnaire est indiquée par les données en vert. Mesures simultanées de b)  $G'$  et c)  $G''$  pendant ces tests de fluage.



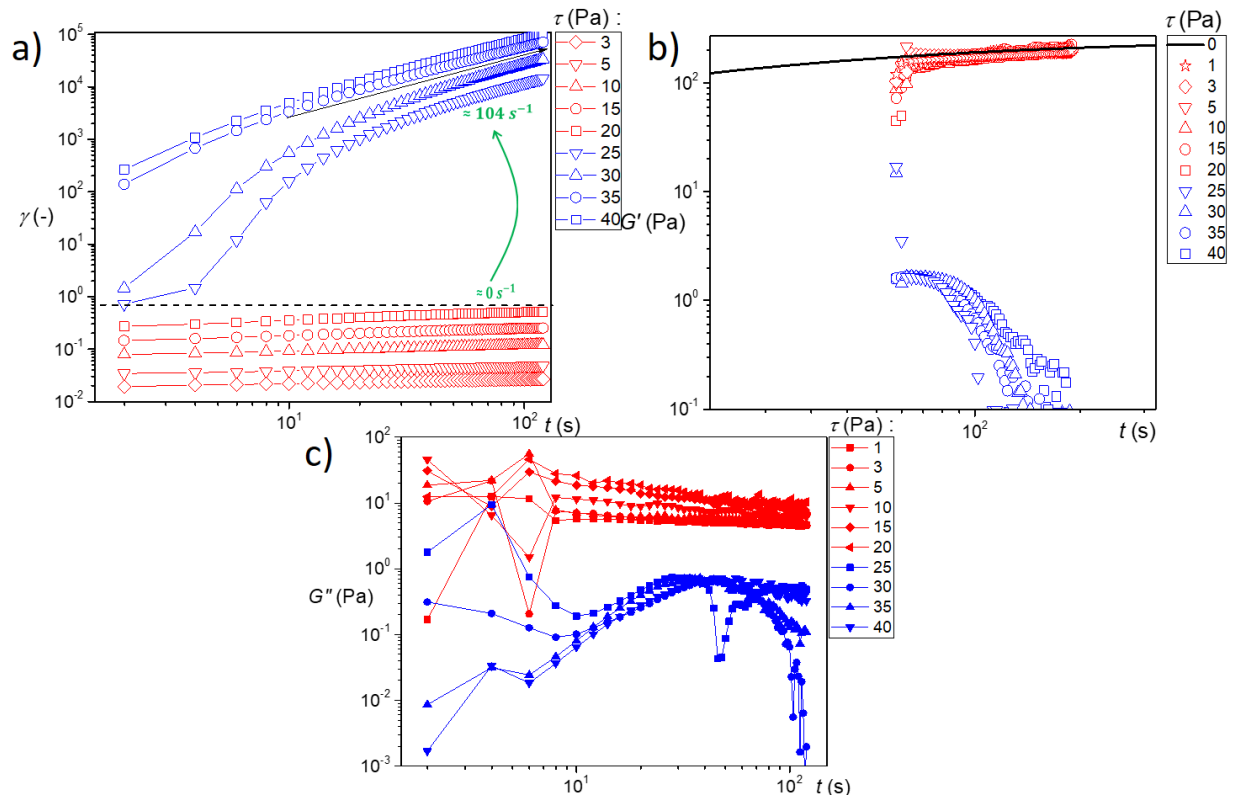


FIGURE 3.4 – Expériences de superposition sur la laponite : a) la réponse en déformation au cours du temps pour les différentes valeurs de contrainte (fluage). La droite fléchée de pente 1 indique que le régime stationnaire est atteint dans le régime liquide. Le saut de gradient de vitesse entre le régime solide et le régime liquide en stationnaire est indiquée par les données en vert. Mesures simultanées de b)  $G'$  et c)  $G''$  pendant ces tests de fluage.

À partir des tests de fluage, les courbes d'écoulement stationnaires dans le régime liquide pour chaque matériau peuvent être reconstruites (Figure 3.5). Pour cela, on calcule simplement le gradient de vitesse en stationnaire pour chaque niveau de contrainte à partir de la dérivée des données discrètes  $(\gamma_i, t_i)$  issues des courbes de déformation en fonction du temps correspondants. On retrouve pour les différents matériaux un

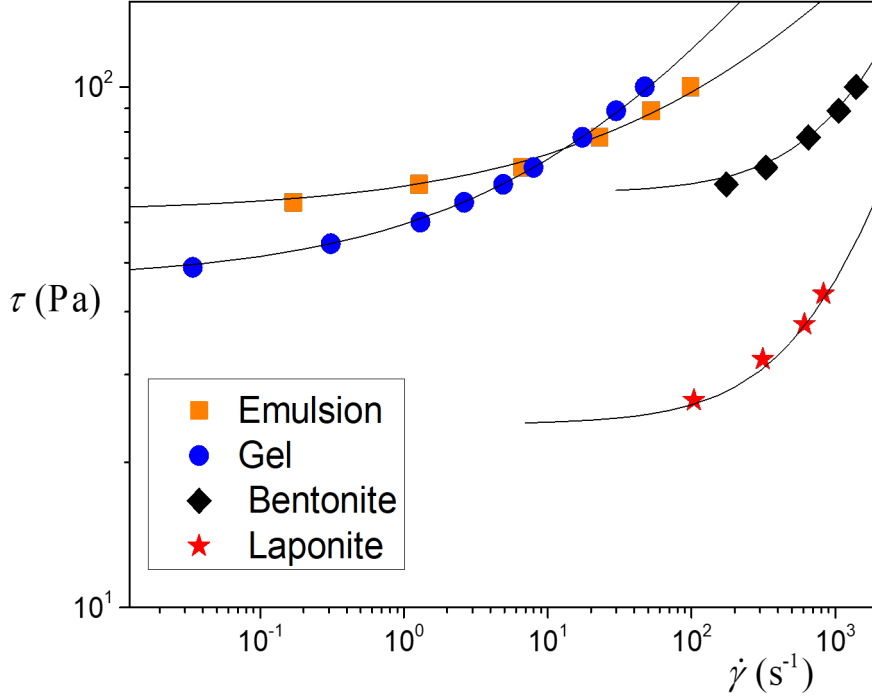


FIGURE 3.5 – Courbes d'écoulement en stationnaire des différents matériaux reconstruites à partir des expériences de fluage. Les lignes continues représentent le modèle de Herschel-Bulkley. Pour l'émulsion  $\tau_c = 57.5$  Pa,  $k = 7$  Pas<sup>n</sup> et  $n = 0.38$ . Pour le gel  $\tau_c = 42.5$  Pa,  $k = 12$  Pas<sup>n</sup> et  $n = 0.4$ . Pour la bentonite  $\tau_c = 62.5$  Pa,  $k = 0.027$  Pas<sup>n</sup> et  $n = 1$ . Pour la laponite  $\tau_c = 22.5$  Pa,  $k = 0.02$  Pas<sup>n</sup> et  $n = 1$ .

comportement en écoulement rhéofluidifiant assez classique pour la rhéologie des suspensions, et bien décrit par des modèles de Herschel-Bulkley. De plus, les fluides à seuil thixotropes (bentonite et laponite) présentent des courbes d'écoulement en régime permanent fortement tronquées, conséquences de la forte discontinuité des gradients de vitesse lors de la transition solide-liquide mentionnée précédemment (quand  $\tau \rightarrow \tau_c$ ,  $\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_c^*$ , avec  $\dot{\gamma}_c^* \gg 1$ ), tandis que pour les fluides à seuil simples (émulsion et gel de carbopol) on a un comportement qui se rapproche un peu plus du fluide à seuil idéal (quand  $\tau \rightarrow \tau_c$ ,  $\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_c^*$ , avec  $\dot{\gamma}_c^* \approx 0$ ).

### 3.1.4 Mesure simultanée des modules viscoélastiques ( $G'$ et $G''$ ) pendant les fluages

On désire sonder mécaniquement l'état de structure des matériaux pendant les déformations résultant des fluages. Pour ce faire, on réalise les tests de superpositions parallèles décrits au chapitre 2. On superpose des petites contraintes oscillantes, aux contraintes permanentes des tests de fluage pour mesurer les  $G'$  et  $G''$  apparents (voir le chapitre 2 pour leurs définitions). On rappelle que le choix de l'amplitude en contrainte  $\epsilon$  a été effectué de telle sorte que l'amplitude de la déformation résultante  $\zeta$  soit dans le domaine linéaire de chaque matériau pour une valeur  $\approx 10^{-3}$ . Donc des tests de

balayage en déformation (Figure 3.6) ont été réalisé préalablement aux expériences de fluage afin de déterminer le domaine linéaire de chaque matériau. Les mesures de mo-

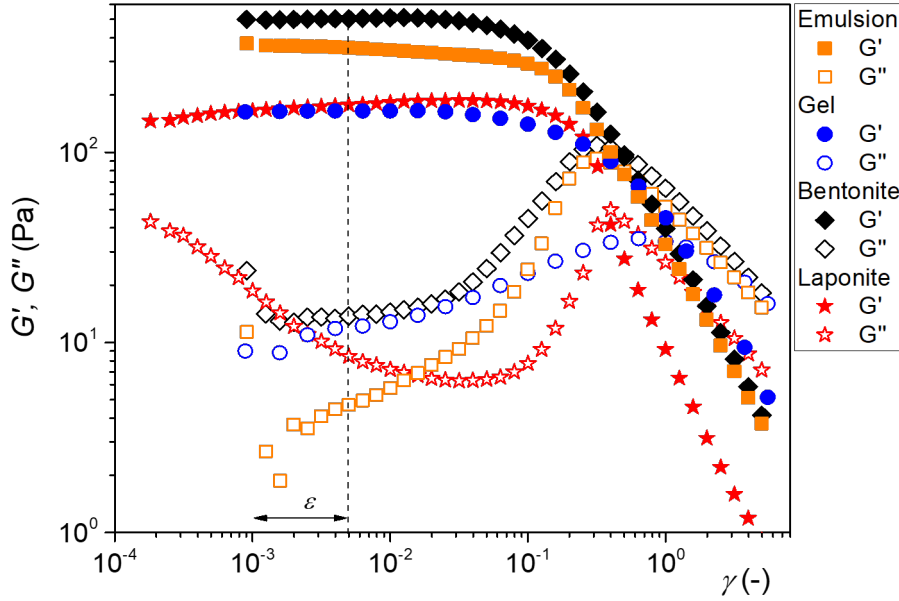


FIGURE 3.6 – Balayage en déformation réalisé sur les différents matériaux préalablement aux mesures de superposition. L’amplitude de la contrainte oscillante  $\epsilon$  est choisie dans le domaine linéaire telle que la déformation correspondante  $\zeta$  vérifie  $\zeta \approx 10^{-3}$ .

dule élastique apparent sont présentées à coté des tests de fluage correspondants sur les figures 3.1b à 3.4b, et celles du module visqueux apparent sont juste en dessous sur les figures 3.1c à 3.4c.

On observe à partir des mesures simultanées de  $G'$ , que hormis un léger régime transitoire au début, pour tous les fluides à seuils testés : (i) le module élastique reste quasiment constant dans tout le régime solide et ce même pour des niveaux de contraintes très proches de la contrainte seuil des matériaux ; (ii) au dessus de la contrainte seuil on a un effondrement du module élastique. Un tel résultat est assez remarquable. En effet, il semblerait que dans le régime solide peu importe la déformation subie par ces solides amorphes coincés, il subsiste un réseau élastique similaire. Baravian et al. [9], en étudiant le module élastique de divers fluides à seuil au moyen de l’analyse des oscillations élasto-inertielles<sup>3</sup> dans les expériences de mise en écoulement était déjà parvenu à une conclusion similaire.

À partir des mesures simultanées de  $G''$  pendant les tests de fluage, on observe globalement que pour tous les matériaux le  $G''$  prend des faibles valeurs comparées à celles de  $G'$  dans tout le régime solide. Dans le cas de l’émulsion, les valeurs de  $G''$  sont tellement faibles ( $< 10$  Pa) que les mesures apparaissent *a priori* bruitées. L’élasticité des gouttes d’huile dominant largement devant les effets dissipatifs (visqueux) du fluide suspendant coincé aux interfaces pour l’émulsion concentrée. Par contre la situation est légèrement différente pour le reste des matériaux ( $10 \text{ Pa} < G'' < 100 \text{ Pa}$ ), en

3. Les oscillations élasto-inertielles résultent d’un couplage entre l’élasticité du matériau et l’inertie de la géométrie. Les techniques reposant sur ce principe utilise donc des petites oscillations qui ne sont pas contrôlés contrairement aux expériences de superposition.

particulier les suspensions colloïdales (bentonite et laponite). Étant peu concentrées et donc plus hétérogènes, dans le régime solide le réseau des particules assure le squelette et l'élasticité globale du système, mais il existe des poches de fluide interstitielle certes coincées mais beaucoup plus large *a priori* que les simples interfaces dans l'émulsion concentrée pour induire localement des dissipations visqueuses assez significatives.

Finalement dans le régime liquide, pour les fluides à seuil simples (émulsion et carbopol) on a un saut dans les valeurs de  $G''$  qui augmentent tout juste au dessus du seuil avant de décroître avec la contrainte, tandis que pour les fluides thixotropes on mesure maintenant des faibles valeurs de  $G''$  très bruitées.

Afin de bien souligner le caractère générique des observations sur le module élastique pour les différents matériaux, on regroupe les valeurs moyennes des  $G'$  mesurés pour les différents niveaux de contrainte (Figure 3.7). Les valeurs moyennes de  $G''$  sont regroupées dans l'encart.

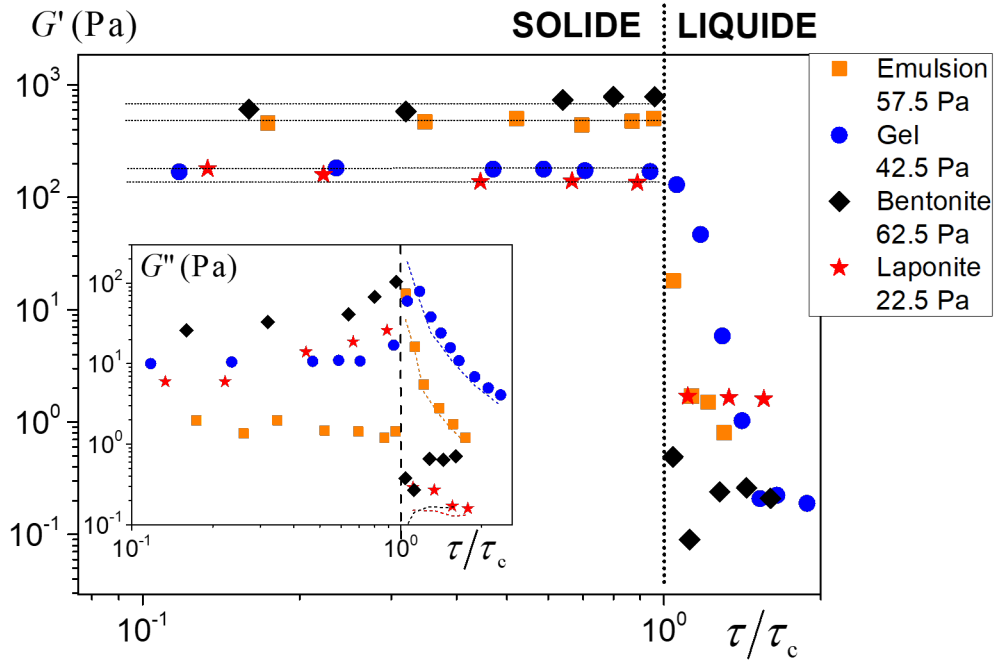


FIGURE 3.7 – Valeurs de  $G'$  mesurés durant les expériences de superposition, en fonction des contraintes correspondantes adimensionnées par la contrainte seuil de chaque matériau. La valeur du seuil de chaque matériau est donnée dans la légende et les droites horizontales en pointillées donnent la valeur moyenne de leurs modules élastiques dans le régime solide. On notera cette valeur moyenne  $G_\infty$  pour la suite. L'encart présente cette fois les valeurs de  $G''$  en fonction des contraintes adimensionnées par le seuil. Les courbes en pointillées dans le régime liquide correspondent aux prédictions par l'équation 3.2 des valeurs de  $G''$ .

### 3.1.4.1 Module élastique : constant dans le régime solide et effondrement lors de la transition solide-liquide

À partir de la figure 3.7, on peut donc voir de manière claire que dans le régime solide ( $\tau < \tau_c$ ) quel que soit le matériau le module élastique est constant. Par contre, dès lors que l'on entre dans le régime liquide  $\tau \geq \tau_c$  on assiste à une chute du module élastique de plusieurs décades. Les petites oscillations, permettent donc de mettre en

évidence dans le régime solide, peu importe le niveau de déformation la persistance d'un réseau élastique pour tous les matériaux . Ce réseau élastique est un composant de base fondamental, du régime solide de ces différents systèmes.

Dans le régime liquide ( $\tau \geq \tau_c$ ), où on observe en revanche une chute assez spectaculaire du  $G'$  (Figure 3.7), on a donc *a priori* un effondrement complet du réseau élastique au moment de la transition solide-liquide. Il nous faut toutefois rester prudent, quand aux mesures de  $G'$  et en particulier leurs significations dans le régime liquide. En effet dans ce régime, les matériaux s'écoulent complètement et donc subissent de larges déformations. Or les tests de superposition consistent à rajouter des faibles oscillations en contrainte aux contraintes permanentes pour sonder l'état d'une structure apparaissant fixe durant une oscillation. Pour reprendre les mots de Ducloué [5], c'est un peu comme ci pendant une période d'oscillation on effectuait « une photographie » de la structure du matériau. Il faut donc que sur une période d'oscillation l'état de structure du matériau ait très peu, voire pas du tout changé. Or ce n'est pas toujours le cas dans le régime liquide. En effet on peut considérer que le temps caractéristique de changement de la structure est  $1/\dot{\gamma}$  tandis que le temps caractéristique des tests de superposition est  $1/f$  avec  $f = 1$  Hz la fréquence des oscillations. Dans le régime solide comme  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , on a toujours  $1/\dot{\gamma} \gg 1/f$ , donc c'est bien une structure ou un réseau fixe qui est sondé par les oscillations. En revanche la situation inverse se produit dans le régime liquide et ce d'autant plus que les valeurs de gradient de vitesse sont importantes. Augmenter la fréquence devrait permettre *a priori* de résoudre cela, mais Ducloué [5] montre par exemple dans le cas d'une émulsion concentrée que les effets de l'inertie de la géométrie deviennent très importants pour des fréquences telles que  $f \approx 20$  Hz et que les mesures de  $G'$  et  $G''$  ne sont dès lors plus viables.

Le résultat majeur qu'il nous faut donc retenir ici, est la constance du  $G'$  dans tout le régime solide jusqu'à la transition solide-liquide.

**Remarque :** Dans le cas de la bentonite, on observe une légère augmentation du module élastique avec la contrainte quand on se rapproche du seuil. Ceci avait déjà été observé par Ovarlez et Coussot [10]. Cela suggère *a priori* que pour les grandes déformations la suspension d'argile subit une sorte de structuration ou « rigidification » sous déformation tendant à renforcer le réseau élastique de base. Dans ce chapitre nous négligeons ces effets qui sont assez minimes.

#### 3.1.4.2 Module visqueux : description des évolutions dans le régime liquide

Considérons à nouveau les évolutions du module visqueux  $G''$  durant les expériences de superposition à partir de l'encart de la figure 3.7 . En dessous de la contrainte seuil on n'a pas d'évolution significative du  $G''$ , dont les valeurs demeurent très faibles par rapport au  $G'$  pour tous les fluides à seuil considérés. Au delà de  $\tau_c$ , on observe pour l'émulsion et le gel de carbopol (fluides à seuil simples), d'abord une augmentation abrupte du  $G''$ , suivit d'une décroissance progressive des valeurs de  $G''$  quand  $\tau$  augmente. En revanche pour la laponite et la bentonite (fluides à seuil thixotropes), au delà de  $\tau_c$  le  $G''$  chute abruptement vers des petites valeurs, qui changent relativement peu lorsque  $\tau$  augmente.

Les évolutions de  $G''$  dans le régime liquide, observées aux moyens des expériences de superposition peuvent aisément être expliquées, même si le régime liquide ne constitue

pas l'objet d'étude de ce chapitre. En effet, dans leurs régimes liquides, les matériaux considérés présentent une loi de comportement de type Herschel-Bulkley (cf. équation 1.14) dans leur régime liquide (Figure 3.5). Pour des écoulements avec superposition d'une petite contrainte oscillante le gradient de vitesse s'écrit  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 + \zeta\omega \cos(\omega t - \phi)$  et la contrainte doit alors vérifier  $\tau = \tau_0 + \epsilon \sin(\omega t) = \tau_c + k\dot{\gamma}^n$ . Réalisons un développement limité d'ordre 1 de la dernière expression de la contrainte on a :

$$\begin{aligned}
 \tau &= \tau_c + k\dot{\gamma}^n \\
 &= \tau_c + k[\dot{\gamma}_0^n + \zeta\omega \cos(\omega t - \phi)]^n \\
 &= \tau_c + k\dot{\gamma}_0^n \left[ 1 + \frac{\zeta\omega}{\dot{\gamma}_0} \cos(\omega t - \phi) \right]^n \\
 &= \tau_c + k\dot{\gamma}_0^n + \frac{kn\omega\zeta}{\dot{\gamma}_0^{1-n}} \cos(\omega t - \phi) \\
 \tau &= \tau_c + k\dot{\gamma}_0^n + \frac{kn\omega\zeta}{\dot{\gamma}_0^{1-n}} (\cos(\omega t) \cos(\phi) + \sin(\omega t) \sin(\phi))
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

puisque  $\tau = \tau_0 + \epsilon \sin(\omega t)$ , de l'équation 3.1 il vient finalement qu'au premier ordre (i)  $\tau_0 = \tau_c + k\dot{\gamma}_0^n$  et (ii)  $\phi = \pi/2$ . En considérant l'équation 2.5 on en déduit que  $G' = 0$  et  $G'' = \epsilon/\zeta$ . Cette dernière relation sur  $G''$  peut être développée et réécrite en fonction des données expérimentales, puisque par identification entre  $\epsilon \sin(\omega t)$  et  $\frac{kn\omega\zeta}{\dot{\gamma}_0^{1-n}} \sin(\omega t)$  on a :

$$\epsilon = \frac{kn\omega\zeta}{\dot{\gamma}_0^{1-n}}$$

or d'après (i) on a  $k = \frac{\tau_0 - \tau_c}{\dot{\gamma}_0^n}$ , il vient donc que :

$$\begin{aligned}
 \epsilon &= \frac{\tau_0 - \tau_c}{\dot{\gamma}_0} \frac{n\omega\zeta}{\dot{\gamma}_0^{1-n}} \\
 G'' &= \frac{\epsilon}{\zeta} = n\omega \left( \frac{\tau_0 - \tau_c}{\dot{\gamma}_0} \right)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

La description du  $G''$  dans le régime liquide des fluides à seuil simples à partir de l'équation 3.2, présente un très bon accord avec les données expérimentales (Figure 3.7). En revanche pour les fluides thixotropes, bien que l'équation 3.2 permette de prédire les faibles valeurs que prennent  $G''$  et leurs niveaux quasiment constants, on note toutefois qu'elle ne permet ni de donner les valeurs exactes ni de décrire la forme exacte des points expérimentaux. Cela peut s'expliquer par le fait que comme les valeurs de  $G''$  sont très faibles dans cette région, nos mesures de  $G''$  sont probablement incertaines.

### 3.1.4.3 Conclusion

Afin de conclure cette partie, nous rappelons le résultat majeur mis en évidence par les expériences de superposition, qui est celui de l'existence d'un réseau élastique pour toutes les déformations des fluides à seuil testés dans leur régime solide. Ce réseau élastique, est donc *a priori* un constituant fondamental de tous ces systèmes coincés. Dans notre description du régime solide de ces systèmes, une première représentation schématique peut déjà être proposée (Figure 3.8). La composition du bloc solide rigide additionnel pour les petites oscillations, n'est en revanche pas accessible par les seules expériences de superposition. En effet, ces dernières ne nous renseignent pas sur les

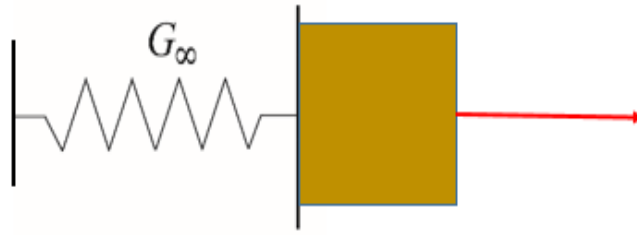


FIGURE 3.8 – Représentation schématique du régime solide des fluides à seuil déduit des expériences de superposition : un réseau élastique fondamental de module élastique constant  $G_\infty$  est représenté par un ressort d'élasticité en série avec un élément solide rigide pour les petites oscillations.

événements plastiques des matériaux qui constituent pourtant un aspect important du régime solide des solides amorphes. Afin donc, de pouvoir déduire la composition détaillée des éléments constituant notre corps solide rigide, nous réalisons dans ce qui suit des expériences de fluage et de récupération permettant d'apprécier les composantes plastiques et élastiques de nos matériaux.

## 3.2 Mesures des déformations élastiques et plastiques

Les expériences de fluage et de récupération consistent à imposer dans un premier temps une contrainte donnée à un matériau et à suivre sa déformation au cours du temps. Le matériau atteint assez rapidement une déformation finit dans son régime solide. C'est le fluage. Ensuite la contrainte est relâchée et on suit à nouveau la déformation au cours du temps, qui décroît rapidement vers un nouveau plateau de déformation, c'est la récupération. Les expériences de fluage et récupération sont très utilisées en mécanique des solides et également pour l'étude du régime solide des fluides à seuils [11][12]. Ces tests permettent de mesurer les composantes plastiques ou résiduelles  $\gamma_p$  et élastiques  $\gamma_e$  des déformations. En effet, la composante plastique correspond au nouveau plateau atteint durant l'expérience de récupération, tandis que la composante élastique est la déformation récupérée, c'est à dire la différence entre la déformation totale  $\gamma$  atteinte pendant le fluage et la déformation plastique (Figure 3.9). Pour des raisons de lisibilité nous avons choisi de ne présenter dans le manuscrit principal ce test que pour un seul niveau de contrainte et uniquement pour l'émulsion dans la figure 3.9. Bien entendu le lecteur pourra trouver sur la figure A.1 en annexe, les tests correspondants pour les différents matériaux et tous les niveaux de contrainte. On observe par ailleurs dans les tous premiers instants des tests de fluages et également tests de récupérations des oscillations. Elles correspondent aux oscillations élasto-inertielles qui résultent d'un couplage entre l'élasticité du matériau et l'inertie de la géométrie dans l'équation du mouvement du matériau [15].

Il convient cependant de noter, que contrairement à la description classique qui prédit l'établissement d'un strict plateau de déformation pendant les tests de fluages et de récupération, on observe expérimentalement dans la plupart des fluides à seuil (exceptée l'émulsion) un léger fluage au cours du temps, une légère augmentation continue de la déformation totale pour le fluage (Figure 3.10a) et inversement une légèrement diminution continue de la déformation plastique au cours du temps pour la récupé-

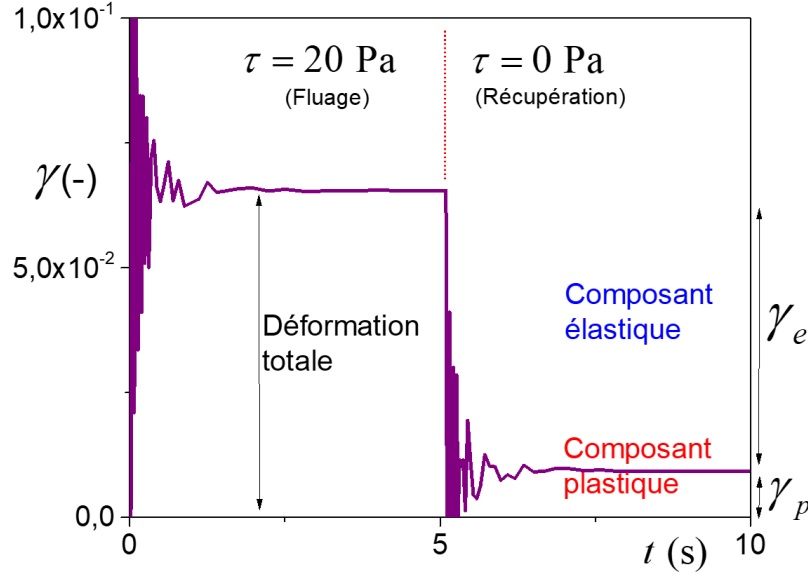


FIGURE 3.9 – Exemple classique d’un test de fluage et de récupération sur l’émulsion, illustrant les mesures des différentes déformations.

ration (Figure 3.10b). Cela est généralement attribué à des effets visqueux et/ou de vieillissement dans le régime solide [13][14]. Or ici, on s’intéresse uniquement au comportement élastique et plastique des matériaux dans le régime solide. L’originalité de nos tests de fluage et de récupération résident donc dans le fait que nous négligeons les effets visqueux et/ou de vieillissement en travaillant sur des temps très courts ( $\approx 3$  s) pour qu’ils n’aient pas le temps de se développer. Ainsi on récupère les déformations « immédiates » totale et plastique autour des plateaux des oscillations élasto-inertielles [15], correspondant respectivement aux expériences de fluage (Figure 3.10a) et de récupération (Figure 3.10b).

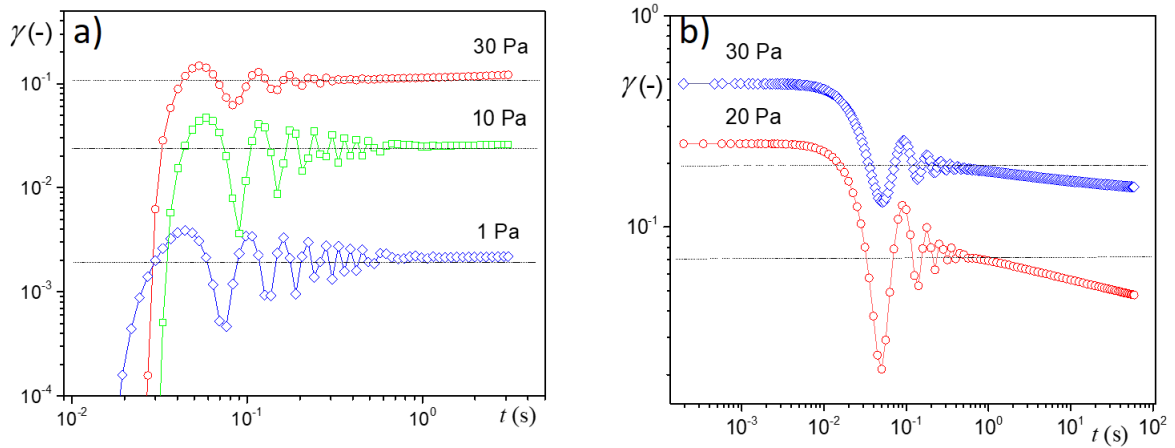


FIGURE 3.10 – a) Tests de fluage sur la suspension de bentonite. Les lignes horizontales en pointillées montrent le plateau de déformation où est réalisé la mesure de la déformation totale. b) Tests de récupération sur le gel de carbopol après les tests de fluages. Les lignes horizontales en pointillées montrent le plateau de déformation où est réalisé, la mesure de la déformation plastique.

Nous présentons finalement sur les figures 3.11 et 3.12, pour les différents matériaux et tous les niveaux de contraintes appliquées,  $\gamma$ ,  $\gamma_p$  et  $\gamma_e$  mesurées via le protocole précé-



demment défini. On constate que pour tous les matériaux, les différentes déformations

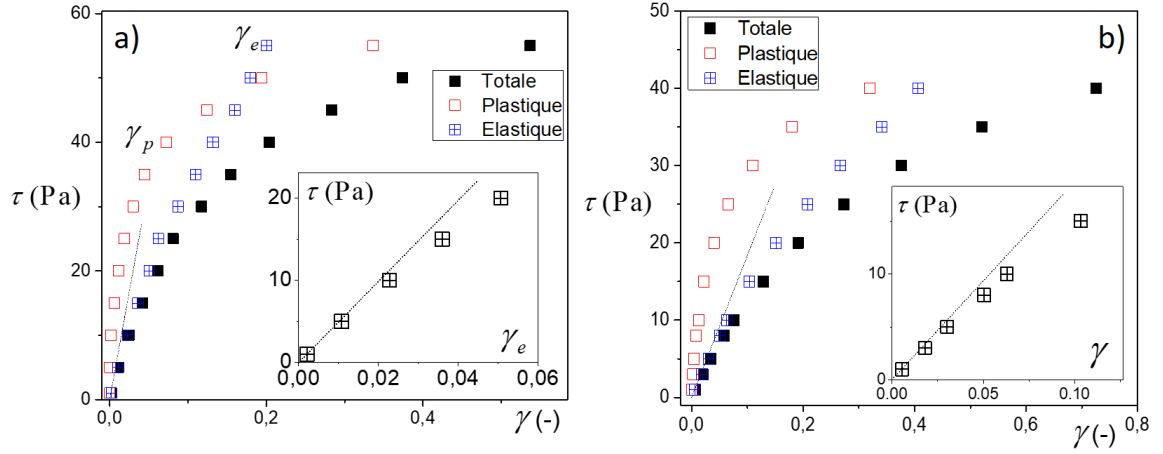


FIGURE 3.11 – Contrainte en fonction des déformations obtenues pendant les tests de fluage et récupération : déformation totale, composante élastique (réversible), composante plastique (irréversible). Dans les encart les lignes en pointillés vérifient  $\tau = G_\infty \gamma$  : a) Émulsion ( $G_\infty = G' \approx 490$  Pa) et b) Gel de carbopol ( $G_\infty = G' \approx 180$  Pa)

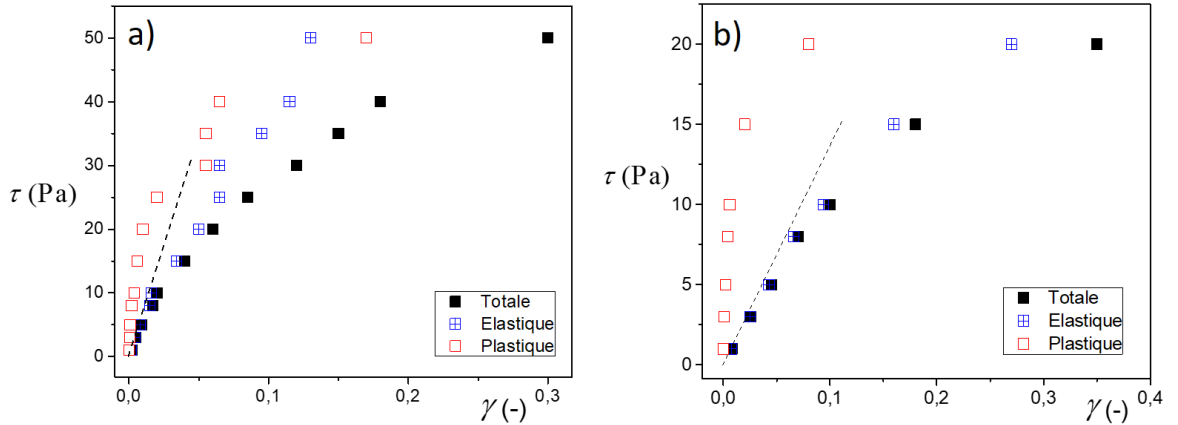


FIGURE 3.12 – Contrainte en fonction des déformations obtenues pendant les tests de fluage et récupération : déformation totale, composante élastique (réversible), composante plastique (irréversible). Les lignes en pointillés vérifient  $\tau = G_\infty \gamma$  : a) Bentonite ( $G_\infty = G' \approx 680$  Pa) et b) Laponite ( $G_\infty = G' \approx 135$  Pa)

augmentent globalement de manière non linéaire avec la contrainte. Dans le cas de  $\gamma_p$ , l'augmentation de ces valeurs depuis les faibles valeurs de  $\tau$  est *a priori* cohérent avec le fait qu'il ait été observé des augmentations significatives des réarrangement locaux irréversibles dans les émulsions par exemple [16] ou des zones de transformation de cisaillement dans les gels colloïdaux [17], lorsque la déformation augmente. D'autre part, les augmentations non linéaires de  $\gamma_e$  avec  $\tau$  suggèrent un réseau élastique non-linéaire, tandis que l'augmentation simultanée de  $\gamma_p$  oriente vers une origine physique commune. En effet un scénario assez simple et envisageable dans ce cas serait par exemple, l'implication progressive dans la déformation des éléments de la structure des matériaux qui présenteraient un comportement élasto-plastique, venant s'ajouter à la déformation élastique du réseau élastique fondamental. Si on considère l'existence d'un tel scénario il est assez naturel de définir une déformation élastique additionnelle  $\Delta\gamma_e$  telle que

$\Delta\gamma_e = \gamma_e - \tau/G_\infty$ , où ici  $\tau/G_\infty$  représente la déformation élastique du réseau élastique de base (Figure 3.8). Dans un tel scénario, pour les valeurs de  $\tau$  très faibles par rapport au seuil de contrainte les effets élasto-plastiques des structures devraient être quasi-inexistants où très faibles donc  $\Delta\gamma_e \approx 0 \Rightarrow \gamma_e \approx \tau/G_\infty$ . On aurait donc pour les faibles contraintes un régime linéaire, dans lequel le module de cisaillement est égal au module élastique constant mesuré aux petites oscillations. Effectivement pour nos matériaux, on a un régime linéaire aux faibles contrainte (voir encart des figures 3.11a et b et les figures 3.12a et b), où le module de cisaillement des déformations élastiques présente un très bon accord avec le module élastique mesuré aux moyens des tests de superposition  $G_\infty$ . Pour des valeurs de contrainte à peu près supérieures à 1 Pa,  $\gamma_e$  en fonction de  $\tau$  finalement cesse d'être linéaire.

Enfin on trace pour tous les matériaux, les évolutions de  $\Delta\gamma_e$  et  $\gamma_p$  en fonction de  $\tau$  (Figure 3.13). Les deux grandeurs évoluent comme des fonctions de la contrainte

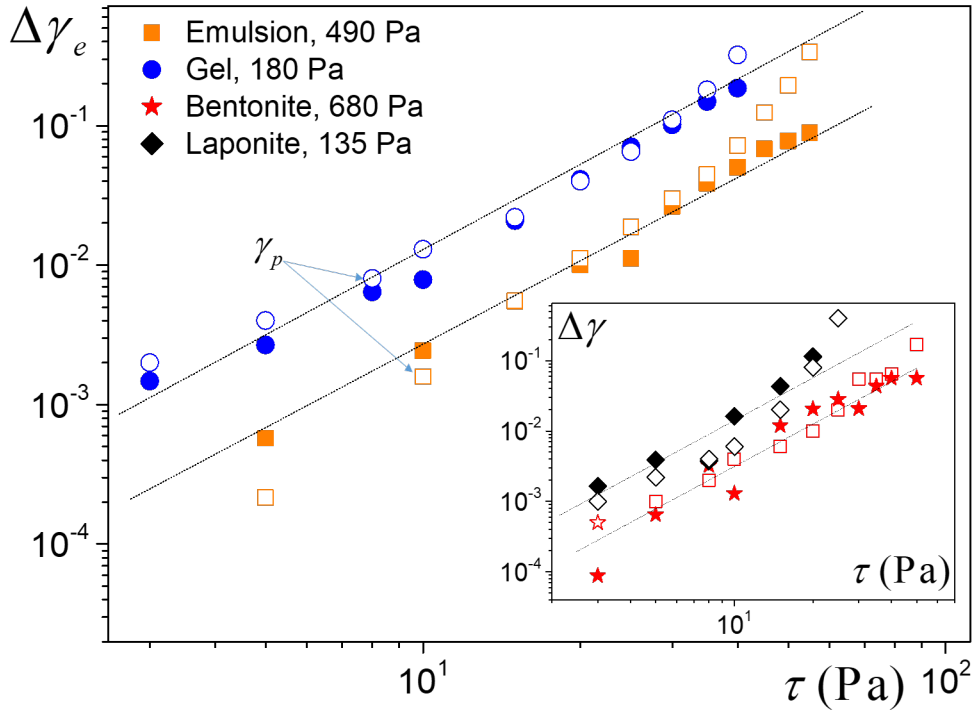


FIGURE 3.13 – La déformation additionnelle (symboles pleins) et la déformation plastique (symboles vides) en fonction de la contrainte appliquée, pour les différents matériaux. Les lignes en pointillées et de pente 2, correspondent au modèle décrit par les équations 3.9 et ajusté aux données en prenant  $\alpha = 0.8$  pour l'émulsion,  $\alpha = 1$  pour le gel de carbopol,  $\alpha = 0.5$  pour la laponite et  $\alpha = 1.2$  pour la bentonite.

au carrée et fait plus remarquable, possèdent des valeurs très voisines sur quasiment l'ensemble de la gamme des contraintes soit environ une décade et demie ( $\Delta\gamma_e \approx \gamma_p \propto \tau^2$ ). Cette dernière observation, semble donc corroborer le scénario dans lequel on aurait une implication progressive de la déformation additionnelle élastique et la déformation plastique avec l'augmentation de  $\tau$  et un lien entre les deux déformations résultant de l'élastoplasticité des éléments de structure. Ainsi, si nous reprenons le schéma de la figure 3.8 en considérant les observations expérimentales des tests de fluage et de récupération, la description du bloc solide rigide aux petites déformations peut être affinée, en considérant qu'il est composé des éléments élastoplastiques. Dans la suite,

nous nous intéressons à la modélisation de ces éléments élastoplastiques afin de décrire de manière plus complète le régime solide de ces fluides à seuil.

### 3.3 Modélisation du comportement élastoplastique dans le régime solide

À partir des résultats expérimentaux précédents, nous essayons dans cette partie de construire un modèle permettant de décrire le régime solide de ces fluides à seuil. L'observation tirée des tests de superposition et selon laquelle dans l'ensemble du régime solide, peu importe la déformation on a la persistance d'un réseau élastique de module élastique  $G_\infty$  constant, nous a permis de proposer une représentation dans laquelle on a un ressort en série avec un solide rigide aux faibles contraintes (Figure 3.8). D'autre part, les observations tirées des tests de fluage et de récupération qui suggèrent principalement l'implication progressive d'éléments élastoplastiques dans la déformation totale, impliquent que les éléments élastoplastiques sont des constituants du solide rigide aux faibles contraintes. Les éléments élastoplastiques, dans ces conditions sont essentiellement composés de ressort (module élastique  $G$ ) responsables de l'élasticité additionnelle, et de patin frottant (contrainte critique  $\sigma < \tau_c$ ) conditionnant la déformation du solide rigide et l'apparition des effets plastiques. On peut remarquer qu'il n'est pas possible pour le solide additionnel, d'avoir des éléments élastiques simples en série avec les autres éléments élastoplastiques car le module de l'ensemble du système ne serait alors plus constant et différerait de  $G_\infty$ , résultat majeur des tests de superposition. Donc ces constituants de base (ressort et patin frottant) du solide rigide sont nécessairement en parallèle.

**Remarque :** Étant donné que nous nous intéressons uniquement au régime solide des fluides à seuil et non à leur régime liquide ou leur transition solide-liquide, le modèle que nous construisons n'est pas tenu de décrire et prédire par lui même la transition vers le régime liquide.

#### 3.3.1 Modèle à un seul élément élastoplastique

Dans un premier temps, nous faisons l'hypothèse que le solide additionnel est constitué uniquement d'un élément élastoplastique : un ressort en parallèle avec un patin frottant. Dans cette hypothèse le régime solide des fluide à seuil, est constitué donc de cet élément élastoplastique en série avec le réseau élastique de base (Figure 3.14). En fluage et dans le cas où la contrainte  $\tau$  appliquée est telle que  $\tau < \sigma$ , on a une déformation totale qui correspond à la déformation purement élastique du réseau élastique de base  $\gamma = \tau/G_\infty = \gamma_e$ , puisque le patin frottant empêche la déformation de l'élément élastoplastique. On a donc une déformation plastique telle que  $\gamma_p = 0$ . En revanche dans le cas où  $\sigma < \tau < \tau_c$ , puisque la contrainte est suffisante pour se décomposer en un terme  $\sigma$  permettant de mouvoir le patin frottant et un autre terme  $\tau - \sigma$  permettant d'étirer le ressort, la déformation totale s'écrit  $\gamma = \tau/G_\infty + (\tau - \sigma)/G$ .

Dans ce cas, lorsque la contrainte est relâchée la déformation élastique du réseau élastique de base est toujours entièrement récupérée. En revanche pour l'élément élastoplastique on peut distinguer deux situations. Une première situation, dans laquelle  $\tau - \sigma < \sigma$  soit  $\tau < 2\sigma$ , *i.e.* la contrainte au niveau du ressort est plus petite que la contrainte critique du patin frottant, il s'ensuit donc que l'élément élastoplastique

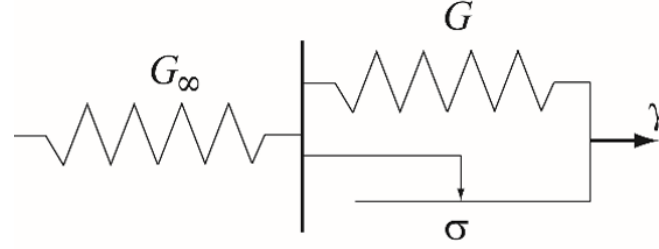


FIGURE 3.14 – Représentation schématique de la plus simple modélisation du régime solide : le réseau élastique de base (ressort de module  $G_\infty$ ) est en série avec un élément élastoplastique constitué d'un ressort (de module  $G$ ) en parallèle avec un patin frottant (de contrainte critique  $\sigma$ ).

ne récupère pas. La déformation plastique s'écrit donc  $\gamma_p = (\tau - \sigma)/G$  et la déformation élastique de tout le matériau correspond uniquement à la déformation élastique du réseau élastique de base soit  $\gamma_e = \tau/G_\infty$ . Dans la seconde situation  $2\sigma < \tau < \tau_c$ , *i.e.* la contrainte au niveau du ressort est plus grande devant la contrainte critique du patin frottant ce qui permet à l'élément élastoplastique de récupérer partiellement. La déformation plastique s'écrit alors  $\gamma_p = \sigma/G$ , et la déformation élastique dans tout le matériau s'écrit finalement  $\gamma_e = \tau/G_\infty + (\tau - 2\sigma)/G$ . Cette modélisation basique, permet de reproduire de manière très générale les tendances observées pour les différents matériaux (Figures 3.11 et 3.12), en particulier l'augmentation simultanée des déformations plastiques et élastiques avec la contrainte (Figure 3.15). Cependant, une

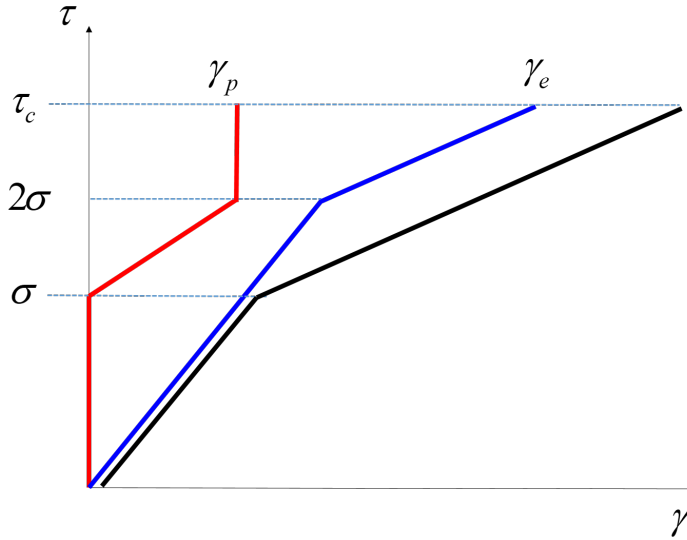


FIGURE 3.15 – Déformations élastique, plastique et totale résultant d'un test de fluage et de récupération dans le cas de la simple modélisation présentée sur la figure 3.14.

observation plus minutieuse permet de voir que ce modèle ne permet pas de reproduire nos observations expérimentales et ce au moins à trois niveaux : (i) l'apparition des déformations plastiques pour des niveaux de contrainte relativement faible, (ii) la non linéarité de l'évolution des déformations ( $\gamma_e$  et  $\gamma_p$ ) avec la contrainte et enfin (iii) la déformation plastique ne converge pas vers une valeur constante quand  $\tau \rightarrow \tau_c$  (Figures 3.11 et 3.12).

### 3.3.2 Modèle à plusieurs éléments élastoplastiques en série et continue

Afin de construire un modèle prenant en compte les trois points (i), (ii) et (iii) précédents, nous proposons d'étendre le type de comportement précédent sous la forme de série des éléments élastoplastiques de base de contrainte critique  $\sigma_{1,2,\dots,n}$  et de module élastique  $G_{1,2,\dots,n}$  (Figure 3.16). Dans le cas d'une version continue de ce modèle, on a

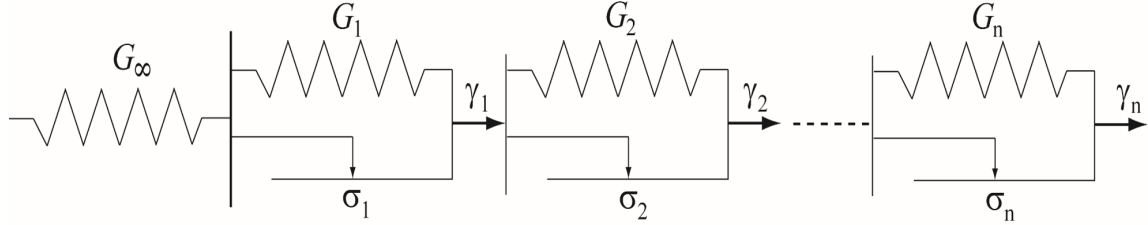


FIGURE 3.16 – Représentation du modèle complet (voir le texte) sous forme discrète.

donc des séries d'éléments de contrainte critique  $\sigma$  et de module élastique  $G(\sigma)$  avec  $\sigma \in [0; \tau_c]$  d'après nos observations expérimentales. On définit aussi une densité de distribution  $n(\sigma)$  permettant de décrire le poids de chaque élément sur tout l'intervalle  $[0; \tau_c]$ , de telle sorte que le nombre d'éléments ayant une contrainte critique entre  $\sigma$  et  $\sigma + d\sigma$  vaut  $nd\sigma$ . Soit donc un matériau dans un état initial complètement relaxé, la déformation résultant de l'application d'une contrainte  $\tau$  (fluage) s'écrit :

$$\gamma = \frac{\tau}{G_\infty} + \int_0^\tau \frac{\tau - \sigma}{G} nd\sigma. \quad (3.3)$$

Lors de la relaxation de la contrainte (récupération), les éléments élastoplastiques tels que  $\sigma > \tau/2$  ne récupèrent pas du tout en déformation, tandis que les autres éléments vérifiant  $\sigma \leq \tau/2$ , récupèrent partiellement chacun jusqu'à une déformation plastique  $\sigma/G$ . La déformation plastique dans le matériau s'écrit alors :

$$\gamma_p = \int_0^{\tau/2} \frac{\sigma}{G} nd\sigma + \int_{\tau/2}^\tau \frac{\tau - \sigma}{G} nd\sigma, \quad (3.4)$$

et finalement on en déduit la déformation élastique :

$$\gamma_e = \frac{\tau}{G_\infty} + \int_0^{\tau/2} \frac{\tau - 2\sigma}{G} nd\sigma. \quad (3.5)$$

Le comportement mécanique du matériau est donc complètement décrit par la donnée des équations 3.3, 3.4 et 3.5. Cependant à ce stade de notre modélisation, l'absence d'information sur la loi suivie par densité de distribution  $n(\sigma)$  et l'expression exacte des modules élastiques  $G(\sigma)$ , qui sont les deux paramètres fondamentaux du modèle, ne nous permet pas d'appliquer directement le modèle pour la description de nos matériaux.

On se propose de regarder l'impact des observations expérimentales sur les paramètres du modèle. On rappelle qu'à partir des tests de fluage et de récupération précédents, nous avons constaté que pour tous nos matériaux on avait  $\Delta\gamma_e \approx \gamma_p \propto \tau^2$ .

### 3.3.2.1 Observation expérimentale 1 : $\gamma_p \propto \tau^2$

On suppose que  $\gamma_p \propto \tau^2$ , dans un premier temps on réécrit  $\gamma_p$  comme ce qui suit :

$$\gamma_p = \int_0^{\tau/2} \sigma u d\sigma + \tau \int_{\tau/2}^{\tau} u d\sigma - \int_{\tau/2}^{\tau} \sigma u d\sigma$$

avec ici  $u = n/G$ . Afin de calculer  $\frac{d\gamma_p}{d\tau}$  on pose  $\sigma u = f(\sigma)$ ,  $u = g(\sigma)$  et  $F, G$  les primitives respectives de ces fonctions. On a :

$$\frac{d\gamma_p}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left( \int_0^{\tau/2} f(\sigma) d\sigma + \tau \int_{\tau/2}^{\tau} g(\sigma) d\sigma - \int_{\tau/2}^{\tau} f(\sigma) d\sigma \right)$$

On procède à la différentiation de chacun des termes du membre de droite, on a pour le premier terme :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \int_0^{\tau/2} f(\sigma) d\sigma &= \frac{d}{d\tau} \left[ F\left(\frac{\tau}{2}\right) - F(0) \right] \\ &= \frac{1}{2} f\left(\frac{\tau}{2}\right) \\ &= \frac{\tau}{4} u\left(\frac{\tau}{2}\right) \end{aligned}$$

de même pour le second terme on a :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \int_{\tau/2}^{\tau} g(\sigma) d\sigma &= \frac{d}{d\tau} \left( \tau \left[ G(\tau) - G\left(\frac{\tau}{2}\right) \right] \right) \\ &= \tau g(\tau) - \frac{\tau}{2} g\left(\frac{\tau}{2}\right) \\ &= \tau u(\tau) - \frac{\tau}{2} u\left(\frac{\tau}{2}\right) \end{aligned}$$

Et enfin le troisième terme nous donne :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \int_{\tau/2}^{\tau} f(\sigma) d\sigma &= \frac{d}{d\tau} \left[ F(\tau) - F\left(\frac{\tau}{2}\right) \right] \\ &= f(\tau) - \frac{1}{2} f\left(\frac{\tau}{2}\right) \\ &= -\tau u(\tau) + \frac{\tau}{4} u\left(\frac{\tau}{2}\right) \end{aligned}$$

En regroupant les termes on obtient finalement que :

$$\frac{d\gamma_p}{d\tau} = \int_{\tau/2}^{\tau} u(\sigma) d\sigma = \int_{\tau/2}^{\tau} \frac{n}{G} d\sigma \quad (3.6)$$

Supposer donc que  $\gamma_p \propto \tau^2$ , implique d'après l'équation 3.6 que  $\int_{\tau/2}^{\tau} n/G d\sigma \propto \tau$ , ce qui signifie que  $n/G$  est une constante.

### 3.3.2.2 Observation expérimentale 2 : $\Delta\gamma_e \propto \tau^2$

On suppose maintenant que  $\Delta\gamma_e \propto \tau^2$ . D'après l'équation 3.4,  $\Delta\gamma_e$  peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\Delta\gamma_e &= \int_0^{\tau/2} (\tau - 2\sigma)u d\sigma \\ &= \tau \int_0^{\tau/2} u d\sigma - 2 \int_0^{\tau/2} \sigma u d\sigma\end{aligned}$$

La différentiation de  $\Delta\gamma_e$  par  $\tau$  donne :

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta\gamma_e}{d\tau} &= \int_0^{\tau/2} u d\sigma + \frac{\tau}{2} u \left( \frac{\tau}{2} \right) - 2 \times \frac{\tau}{4} u \left( \frac{\tau}{2} \right) \\ &= \int_0^{\tau/2} u d\sigma.\end{aligned}$$

Ainsi on obtient que :

$$\frac{d\Delta\gamma_e}{d\tau} = \int_0^{\tau/2} \frac{n}{G} d\sigma \quad (3.7)$$

De même que précédemment avec  $\gamma_p$ , supposer que  $\Delta\gamma_e \propto \tau^2$  implique d'après l'équation 3.7 que  $\int_0^{\tau/2} n/G d\sigma \propto \tau$ , ce qui signifie que  $n/G$  est une constante. D'autre part, si maintenant nous considérons que  $n/G$  est une constante, nous retrouvons par un simple calcul à partir des équations 3.4 et 3.5, l'observation expérimentale selon laquelle  $\Delta\gamma_e = \gamma_p$ .

### 3.3.2.3 Observation expérimentale 3 : $\Delta\gamma_e = \gamma_p$

Maintenant au lieu de considérer comme précédemment que  $\gamma_p \propto \tau^2$  ou que  $\Delta\gamma_e \propto \tau^2$ , on considère que  $\Delta\gamma_e = \gamma_p$ . Une différentiation de cette égalité nous donne  $d(\Delta\gamma_e)/d\tau = d\gamma_p/d\tau$ , et en prenant en compte les équations 3.6 et 3.7 nous en déduisons que :

$$\int_0^{\tau/2} \frac{n}{G} d\sigma = \int_{\tau/2}^{\tau} \frac{n}{G} d\sigma$$

soit finalement que

$$2 \int_0^{\tau/2} \frac{n}{G} d\sigma = \int_0^{\tau} \frac{n}{G} d\sigma \quad (3.8)$$

Or une fonction telle que  $2f(\tau) = f(2\tau)$  est linéaire, il s'ensuit donc que  $\int_0^{\tau/2} n/G d\sigma \propto \tau$ , ce qui implique que  $n/G$  est constant. Le rapport  $n/G$  constant, nous permet de retomber sur une variation quadratique des déformations avec la contrainte.

Peu importe les principales caractéristiques des variations des composantes élastiques et plastiques observées expérimentalement, et ici considérées indépendamment dans le cadre de notre modèle générique, il est remarquable de voir que nous aboutissons à la même conclusion sur le rapport  $n/G$  qui est une constante. Cela souligne donc la consistance et la robustesse de ces caractéristiques en ce qui concerne notre approche de modélisation.

**Remarque :** Le modèle proposé confirme également le résultat majeur issu des tests de

superposition : lorsqu'une petite oscillation en contrainte d'amplitude  $\epsilon$  est appliquée autour d'une contrainte  $\tau_0$  beaucoup plus grande, le module élastique  $G_\infty$  mesuré dans le régime solide est constant quelque soit la valeur de  $\tau_0$  et la déformation résultante. En effet dans ce cas de figure et d'après le modèle, les seuls éléments pouvant récupérer par application de  $\epsilon$  sont ceux tels que  $2\sigma < \epsilon$ , ce qui correspond à une fraction en éléments  $n\epsilon$ , récupérant chacun une déformation  $(\epsilon - 2\sigma)/G$ . La récupération totale des éléments élastoplastiques est finalement de l'ordre de  $\epsilon^2$  ce qui est négligeable devant la récupération du réseau élastique de base qui est de l'ordre de  $\epsilon$ .

### 3.3.3 Du modèle à la description des matériaux

On désire maintenant finaliser notre modèle générique et l'utiliser pour décrire les données expérimentales de nos différents matériaux. Pour ce faire on considère le module élastique  $G$  des différents éléments élastoplastiques, celui ci est une propriété locale à l'échelle mésoscopique. D'autre part  $G_\infty$  est une propriété macroscopique, qui lui représente une sorte de moyenne des propriétés élastiques locales de particules. Il devrait donc aussi rendre compte de manière assez convenable des propriétés élastiques des événements mésoscopiques dans le matériau. En première approximation, on peut dans ce contexte considérer que  $G$  est égal à  $G_\infty$  et par conséquent est constant. De cette hypothèse sur  $G$ , il s'ensuit finalement que  $n$  est constante, *i.e.* la distribution des différents éléments élastoplastiques est uniforme sur toute la gamme de contrainte. On peut alors écrire  $n = 4\alpha/\tau_c$  où  $\alpha$  est un paramètre à déterminer à partir des données expérimentales. Le paramètre  $\alpha$  n'a *a priori* pas de signification physique particulière, en revanche il peut-être vu comme reflétant le nombre total d'éléments élastoplastiques dans le matériau car  $\alpha = \frac{1}{4} \int_0^{\tau_c} n d\sigma$ .

À partir des équations 3.3, 3.4 et 3.5, nous déduisons les expressions des différentes déformations en fonction du paramètre  $\alpha$  :

$$\begin{aligned}\gamma_p &= \alpha \frac{\tau^2}{G_\infty \tau_c} \\ \gamma_e &= \frac{\tau}{G_\infty} + \alpha \frac{\tau^2}{G_\infty \tau_c} \\ \gamma &= \frac{\tau}{G_\infty} + \frac{2\alpha \tau^2}{G_\infty \tau_c}.\end{aligned}\tag{3.9}$$

La construction de notre modèle et des expressions de déformation qui en découlent repose sur la donnée des caractéristiques expérimentales principales. Par conséquent, nous obtenons un très bon accord entre le modèle proposé et les données des différents matériaux (Figure 3.13). L'ajustement du modèle aux données expérimentales, donnent de manière assez surprenante des valeurs de  $\alpha$  comprises dans une gamme relativement restreinte, *i.e.* entre 0.5 et 1.2 (Figure 3.13). Ainsi, bien que les matériaux testés présentent des microstructures très diverses (gouttelettes, micro-éponges élastiques de polymère, plaquettes et feuillets déformables), non seulement les propriétés mécaniques dans le régime solide ont des caractéristiques identiques et peuvent être décrit par un modèle unique, mais les détails physiques tels que la densité des éléments plastiques sont également très proches pour les différents systèmes. Enfin, la déformation critique prédite par le modèle vérifie l'expression suivante :

$$\gamma_c = \frac{(2\alpha + 1)\tau_c}{G_\infty}.\tag{3.10}$$



Les déformations critiques des matériaux issues des mesures expérimentales et celles théoriques sont consignées dans le tableau 3.1. On a une bonne prédiction, des données expérimentales pour les différents matériaux considérés comme on pouvait s’y attendre, en raison de l’approche utilisée dans la construction du modèle. Toutefois pour l’émul-

| Matériaux | $\gamma_c$ (expérimentale) | $\gamma_c$ (théorique) |
|-----------|----------------------------|------------------------|
| Émulsion  | 0.54                       | 0.31                   |
| Carbopol  | 0.73                       | 0.71                   |
| Bentonite | 0.3                        | 0.31                   |
| Laponite  | 0.35                       | 0.33                   |

TABLEAU 3.1 – Valeurs des déformations critiques expérimentales et théoriques des différents matériaux.

sion, la valeur de  $\gamma_c$  prédite par l’équation 3.10 ne semble pas correspondre de manière effective à la valeur expérimentale. Cela est due, dans le cas de l’émulsion à une augmentation de la déformation plastique en fonction de la contrainte plus rapide qu’une simple fonction quadratique de la contrainte, lorsqu’on s’approche de la contrainte seuil. Enfin, on peut faire remarquer que le modèle proposé permet de préciser le régime linéaire aux faibles déformations. En effet, si nous considérons l’expression de la déformation totale  $\gamma$  dans le jeu d’équation en 3.7, une déformation linéaire implique que le second terme non linéaire dans le membre de droite est négligeable devant le premier, il vient donc que  $\tau \ll \tau_c/2\alpha$ .

### 3.4 Conclusion

Nous avons au moyen des tests de superposition parallèle et des tests de fluage et de récupération, étudié de manière détaillée le régime solide de différents fluides à seuil. À partir de ces tests, nous avons montré que les systèmes coincés présentent un réseau élastique de module élastique constant persistant dans tout le régime solide jusqu’au seuil, tandis que progressivement de plus en plus d’éléments élastoplastiques additionnels participent à la déformation. Nous avons proposé un modèle générique ayant un seul paramètre ( $\alpha$ ), malgré la grande diversité microstructurale des matériaux (gouttelettes, micro-éponges élastiques de polymère, plaquettes et feuillets déformables). Ce modèle permet de décrire les caractéristiques principales de ces éléments élastoplastiques, en l’occurrence l’augmentation simultanée des déformations plastique et élastique comme des fonctions quadratiques de la contrainte. Le fait que l’approche utilisée pour le modèle soit purement déductive, c’est à dire que la structure du modèle repose sur les principales observations expérimentales, assure la robustesse et la consistance de cette approche. De plus, notre modèle est *a priori* en accord avec les modèles élastoplastiques souvent utilisés pour les solides amorphes qui prédisent une augmentation des événements plastiques quand la contrainte augmente [18][19]. Également avec les observations dans les systèmes colloïdaux d’un accroissement de la taille des structures non-affines [20] quand la déformation augmente. Notre approche permet donc de poser un cadre pour l’analyse des événements élastoplastiques dans les solides amorphes. En effet, le fait que ce modèle générique s’applique à des matériaux coincés de structures si différentes impliquent que les aspects essentielles de ce modèle ne repose pas sur la particularité de la physico-chimie et des interactions entre particules propres à chaque système et responsable de leur état de système coincés, mais uniquement sur leur pro-

priété commune de système coïncés. Il serait par contre intéressant pour la suite de mettre en place des mesures mécaniques associées à des mesures des événements élastoplastiques dans le matériau. Une telle collaboration avait été initiée avec l'université de Milan en Italie mais le contexte sanitaire n'a pas permis de finaliser le projet.

## Bibliographie

- [1] E. N'gouamba, J. Goyon, and P. Coussot. Elastoplastic behavior of yield stress fluids. *Physical Review Fluids*, 4(12) :123301, 2019. 71
- [2] Guillaume Ovarlez and Xavier Chateau. Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(6) :1–14, 2008. 72
- [3] G Ovarlez. Caractérisation rhéologique des fluides à seuil. *Rhéologie*, 20 :28–43, 2011. 72
- [4] Ajay Singh Negi and Chinedum O. Osuji. Dynamics of internal stresses and scaling of strain recovery in an aging colloidal gel. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 80(1) :1–4, 2009. 73
- [5] Lucie Ducloué. *Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés*. PhD thesis, Université Paris-EST, 2015. 73, 81
- [6] Philippe Coussot, Q D Nguyen, H T Huynh, and Daniel Bonn. Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids. *Physical Review Letters*, 88(17), 2002. 73
- [7] P Coussot, J S Raynaud, F Bertrand, P Moucheron, J P Guilbaud, H T Huynh, S Jarny, and D Lesueur. Coexistence of Liquid and Solid Phases in Flowing Soft-Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 88(21) :218301, may 2002. 73
- [8] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, 46(3) :573–589, 2002. 73
- [9] G. Benmouffok-benbelkacem, F. Caton, C. Baravian, and S. Skali-lami. Non-linear viscoelasticity and temporal behavior of typical yield stress fluids : Carbopol , Xanthan and Ketchup. *Rheologica Acta*, 49 :305–314, 2010. 79
- [10] G. Ovarlez and P. Coussot. Physical age of soft-jammed systems. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 76(1) :1–7, 2007. 81
- [11] I. Maimouni. *Compréhension des écoulements biphasiques stables et instables de fluides à seuil lors du forage d ' un puits pétrolier*. PhD thesis, Université Paris-EST, 2017. 83
- [12] Shetty Rakshith, Xiao Zhang, Philippe Coussot, D Ph, D N Singh, D Ph, and F Asce. Complex-Fluid Approach for Determining Rheological Characteristics of Fine-Grained Soils and Clay Minerals. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(12) :1–8, 2018. 83

- [13] Michel Cloitre, Régis Borrega, and Ludwik Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Physical Review Letters*, 85(22) :4819–4822, 2000. 84
- [14] Pierre Lidon and Louis Villa. Power-law creep and residual stresses in a carbopol gel. *Rheologica Acta*, 56 :307–323, 2017. 84
- [15] P. Coussot, H. Tabuteau, X. Chateau, L. Tocquer, and G. Ovarlez. Aging and solid or liquid behavior in pastes. *Journal of Rheology*, 50(6) :975–994, 2006. 83, 84
- [16] P. Hébraud, F. Lequeux, J. P. Munch, and D. J. Pine. Yielding and Rearrangements in Disordered Emulsions. *Physical Review Letters*, 78(24) :4657–4660, 1997. 85
- [17] Peter Schall, David A. Weitz, and Frans Spaepen. Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses. *Science*, 318(5858) :1895–1899, 2007. 85
- [18] Alexandre Nicolas. Modélisation élasto-plastique mésoscopique de l’écoulement de solides amorphes : nos avancées récentes. *Rhéologie*, 29 :13–25, 2016. 93
- [19] Alexandre Nicolas, Ezequiel E. Ferrero, Kirsten Martens, and Jean Louis Barrat. Deformation and flow of amorphous solids : Insights from elastoplastic models. *Reviews of Modern Physics*, 90(4) :45006, 2018. 93
- [20] Antina Ghosh, Zoe Budrikis, Vijayakumar Chikkadi, Alessandro L. Sellerio, Stefano Zapperi, and Peter Schall. Direct Observation of Percolation in the Yielding Transition of Colloidal Glasses. *Physical Review Letters*, 118(14) :1–5, 2017. 93



# Chapitre 4

## Rhéologie des suspensions aqueuses de noir de carbone

Dans ce chapitre, nous présentons une étude rhéologique « complète » des suspensions aqueuses de CB utilisées comme matrices conductrices dans les électrolytes des batteries à flux de circulation. Le comportement du matériau est d'abord étudié aux larges déformations dans son régime liquide, au moyen de différents tests de rhéométrie classiques. Ces tests sont complétés par une approche locale à l'aide de la rhéométrie sous IRM. Ensuite, on s'intéresse au comportement des suspensions aux petites déformations dans leur régime solide, en adoptant des approches identiques (tests de superposition et tests de fluage et de récupération) à celles utilisées lors de l'étude du régime solide des fluides à seuil modèles du chapitre 3, mais adaptées à notre système. Nous nous intéressons à l'impact de différentes conditions physico-chimiques des suspensions en travaillant à différentes forces ioniques  $I$  (diverses concentrations de  $\text{CaCl}_2$ ) et concentrations volumiques  $\phi_v$ , ce qui assure une certaine généralité des résultats. Plusieurs des résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés sous la forme d'un article [1].

### Sommaire

---

|            |                                                                                                              |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Comportement aux larges déformations : régime liquide . . . . .</b>                                       | <b>98</b>  |
| 4.1.1      | Rampes en contrainte : comportement de fluides à seuil et thixotropie. . . . .                               | 98         |
| 4.1.2      | Expériences de fluages : écoulements stationnaires et discontinuité de la transition solide liquide. . . . . | 100        |
| 4.1.3      | Expériences de vélocimétrie par IRM : mesures locales $v_s$ mesures macroscopiques. . . . .                  | 102        |
| <b>4.2</b> | <b>Comportement aux petites déformations : régime solide . . . . .</b>                                       | <b>105</b> |
| 4.2.1      | Propriétés de vieillissement (ou thixotropes) et évolutions du module élastique ( $G'$ ) . . . . .           | 105        |
| 4.2.2      | Impact de la formulation de la suspension de CB sur ses propriétés mécaniques . . . . .                      | 106        |
| <b>4.3</b> | <b>Comportement lors de la transition des faibles aux larges déformations : régime solide . . . . .</b>      | <b>107</b> |
| 4.3.1      | Rhéométrie oscillatoire : tests de balayage en déformation . .                                               | 107        |
| 4.3.2      | Expériences de fluage et récupération . . . . .                                                              | 109        |
| 4.3.3      | Expériences de superposition . . . . .                                                                       | 110        |

|       |                                                                                                                            |            |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.4 | Réversibilité de la rigidification induit par la déformation et impact sur les propriétés non linéaires . . . . .          | 114        |
| 4.4   | <b>Discussion sur la rigidification induit par la déformation de la structure des suspensions aqueuses de CB . . . . .</b> | <b>115</b> |
| 4.4.1 | Rôle de la gomme arabique dans les propriétés mécaniques des suspensions aqueuses de CB . . . . .                          | 116        |
| 4.4.2 | Rigidification induit par la déformation des suspensions aqueuses de CB : une origine géométrique ? . . . . .              | 117        |
| 4.5   | <b>Conclusion . . . . .</b>                                                                                                | <b>121</b> |

---

## 4.1 Comportement aux larges déformations : régime liquide

Dans cette partie on s'intéresse au comportement des suspensions aqueuses de CB aux larges déformations dans le régime liquide. Dans tout le chapitre sauf mention contraire la géométrie de Couette striée dont les caractéristiques sont données dans le chapitre 2 est utilisée. Cette géométrie nous permet d'éviter non seulement les phénomènes de glissement grâce aux stries, mais aussi dans le cas particulier des suspensions de CB, la formation d'éventuelles structures alignées dans la direction de la vorticité. En effet l'entrefer  $e = 1.25$  mm est suffisamment large pour éviter la formation de ces structures qui apparaissent *a priori* uniquement en situation confinée et pour des gradients de vitesse plutôt faibles [2][3]. D'autre part les gros volumes utilisés en Couette permettent de limiter les phénomènes de séchage que l'on peut observer assez rapidement dans les géométries tels que les plans parallèles (voir figure B.1 en annexe), en plus du couvercle de la cuve du rhéomètre qui est munie d'une éponge humidifiée.

Le comportement des suspensions de CB dépend *a priori* de l'histoire de leur écoulement [4]. Nous adoptons donc un protocole qui nous permet de définir un état de référence reproductible : on pr  cisaille le matériau ( $200 \text{ s}^{-1}$ ) pour effacer l'histoire précédente pendant environ 60 s, ce qui amène le matériau dans un état de référence. Puis on impose un temps de repos permettant au matériau de se restructurer depuis cet état de référence vers un nouvel état initial. Comme on peut le voir dans la suite (Figure 4.17), cette procédure assure une bonne reproductibilité des résultats.

### 4.1.1 Rampes en contrainte : comportement de fluides à seuil et thixotropie.

Dans un premier temps, afin d'apprécier globalement les différentes propriétés en écoulement des suspensions de CB, nous imposons des rampes de contrainte logarithmiques (croissante puis décroissante) : pour différentes fractions volumiques ( $\phi_v$ ) et pour une force ionique donnée  $I = 88 \text{ mM}$  (Figure 4.1a), et pour une fraction volumique  $\phi_v = 8.5\%$  à différentes forces ioniques (Figure 4.1b). Préalablement, un temps de repos de  $t_w = 60 \text{ s}$  a été imposé après le précisaillement.

Les courbes de contrainte en fonction du gradient de vitesse croissante et décroissante, présentent un comportement typique de fluide à seuil pour les gammes de concentration et de force ioniques explorées. Si on considère les courbes associées aux rampes croissantes, on observe en effet pour des valeurs de contrainte inférieures à une certaine valeur de contrainte, une rapide augmentation des contraintes tandis que les valeurs

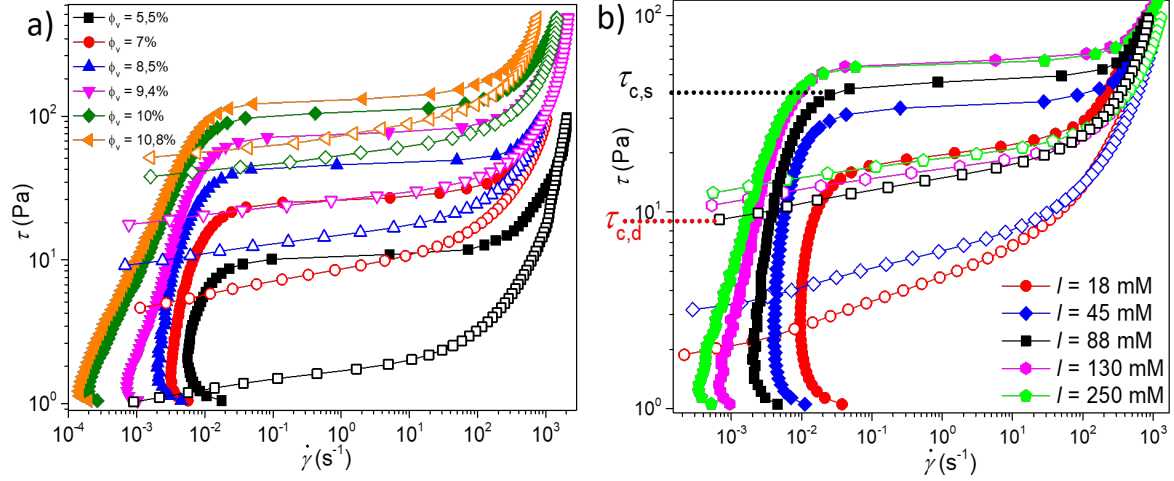


FIGURE 4.1 – Rampes logarithmiques de contraintes croissantes (symboles pleins) puis décroissantes (symboles ouverts) imposées à des suspensions aqueuses de CB : a) pour  $I = 88$  mM et différents  $\phi_v$  et b) pour  $\phi_v = 8.5\%$  et différents  $I$ .

de gradient de vitesse restent très faibles. Il s'agit du régime solide des suspensions, les gradients de vitesse ne correspondent donc pas à des états stationnaires du régime liquide du matériau mais à des étapes successives de déformation dans le régime solide lorsque la contrainte est augmentée. En revanche, au dessus de cette contrainte critique, le gradient de vitesse augmente de manière significative pour une légère augmentation de la contrainte. Cette zone correspond au régime liquide du matériau et la contrainte critique à la contrainte seuil « statique » ( $\tau_{c,s}$ ) [5]. Cette contrainte seuil statique apparente n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, car elle peut dépendre soit du temps de repos (en cas de vieillissement du matériau au repos) imposé après le précisaillement, soit de la vitesse à laquelle les contraintes sont variées durant la rampe.

Si nous revenons à la zone correspondant au régime liquide dans la rampe en montée, on constate que la courbe associée à la rampe décroissante ne se superpose pas à celle croissante mais qu'elle est plutôt située bien en dessous. Cela correspond à une réponse hystérétique des suspensions aqueuses de CB, traduisant l'impact de l'histoire du cisaillement sur l'écoulement des suspensions, un comportement thixotrope [6]. L'état stationnaire dans le régime liquide des matériaux thixotropes est généralement atteint pour une contrainte donnée, au bout d'une durée assez longue (typiquement 30 s). Or le régime liquide exploré au moyen des rampes s'effectue sur des temps courts ( $\approx 180$  s par rampe) pour un grand nombre de contrainte ( $\approx 30$  points par décade soit 6 s seulement pour chaque contrainte), ce qui correspond probablement à une situation transitoire de l'écoulement des suspensions de CB. On note toutefois la présence d'un seuil de contrainte « dynamique » ( $\tau_{c,d} < \tau_{c,s}$ ), *i.e.* contrainte en deçà de laquelle les matériaux s'arrêtent de s'écouler lors d'une rampe décroissante.

Afin donc, de pouvoir maîtriser l'état initial du matériau pour chaque niveau de contrainte et regarder les caractéristiques de l'écoulement des suspensions dans leur régime stationnaire, il est important de réaliser des tests de fluage.

**Remarque :** Les rampes en contrainte permettent également d'avoir un premier aperçu de l'impact de la composition de la suspension ( $\phi_v$  et  $I$ ) sur les seuils de contrainte

apparents des suspensions. On constate que les seuils de contrainte augmentent avec  $\phi_v$  et  $I$  comme on peut s'y attendre : d'une part pour la concentration volumique, en raison de l'augmentation de la densité du réseau qui induit une densité d'interactions plus importantes entre les particules de plus en plus coincées ; et d'autre part pour la force ionique, en raison des phénomènes d'écrantage de charge des particules de CB favorisant les interactions de Van der Waals et donc la formation d'un réseau avec des interactions attractives plus importantes. Nous reviendrons sur l'impact de la composition des suspensions sur leurs propriétés mécaniques plus en détail dans la suite.

#### 4.1.2 Expériences de fluages : écoulements stationnaires et discontinuité de la transition solide liquide.

De même que dans le chapitre 3, nous utilisons les tests de fluage dans le cas des suspensions aqueuses de CB pour avant tout s'assurer de travailler dans l'état stationnaire de leurs régimes liquides, et préciser les caractéristiques de leur transition solide-liquide en contrôlant précisément l'histoire du matériau. Pour chacun des niveaux de contrainte appliqués, on part toujours d'un même état de référence (voir figure 4.17) en effectuant le précisaillement et en appliquant un temps de repos de 60 s.

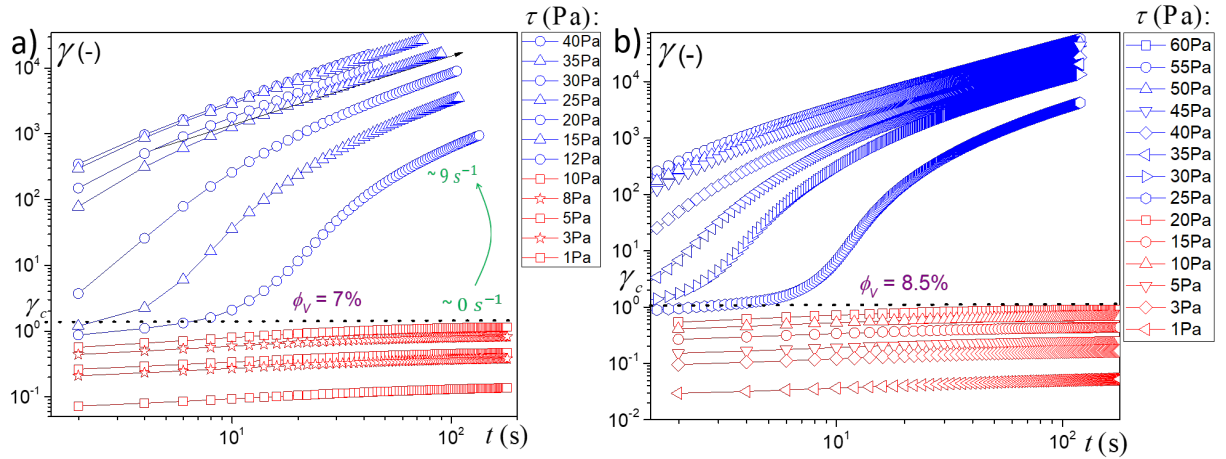


FIGURE 4.2 – Tests de fluage sur des suspensions aqueuses de CB après un précisaillement à  $200 \text{ s}^{-1}$  et un temps de repos  $t_w = 60 \text{ s}$  pour  $I = 88 \text{ mM}$  et différentes concentrations : a)  $\phi_v = 7\%$  et b)  $\phi_v = 8.5\%$ . Les courbes en bleu correspondent à la gamme de contrainte dans le régime liquide des matériaux et les courbes en rouge à la gamme de contrainte dans le régime solide.

Sur les figures 4.2 et 4.3, nous présentons les résultats de quelques tests de fluage réalisés sur différentes suspensions aqueuses de CB. On observe globalement les mêmes tendances peu importe la composition de la suspension<sup>1</sup>. On distingue clairement le régime solide (en rouge) et liquide (en bleu) des suspensions (cf. chapitre 3), et on peut estimer aisément la contrainte seuil pour les différentes suspensions, qui correspond à la plus petite valeur de contrainte pour laquelle on a un écoulement dans le régime liquide. Cette contrainte seuil estimée par les expériences de fluage représente la contrainte seuil statique « vraie », pour une histoire mécanique donnée (précisaillement + temps de repos). En effet avec les rampes, on ne se laisse pas suffisamment le temps (seulement 6 s

1. On peut donc s'attacher dans cette section à décrire le comportement d'une suspension de référence sachant que celui-ci se généralise aux autres, ici on utilisera la suspension de CB à  $\phi_v = 7\%$



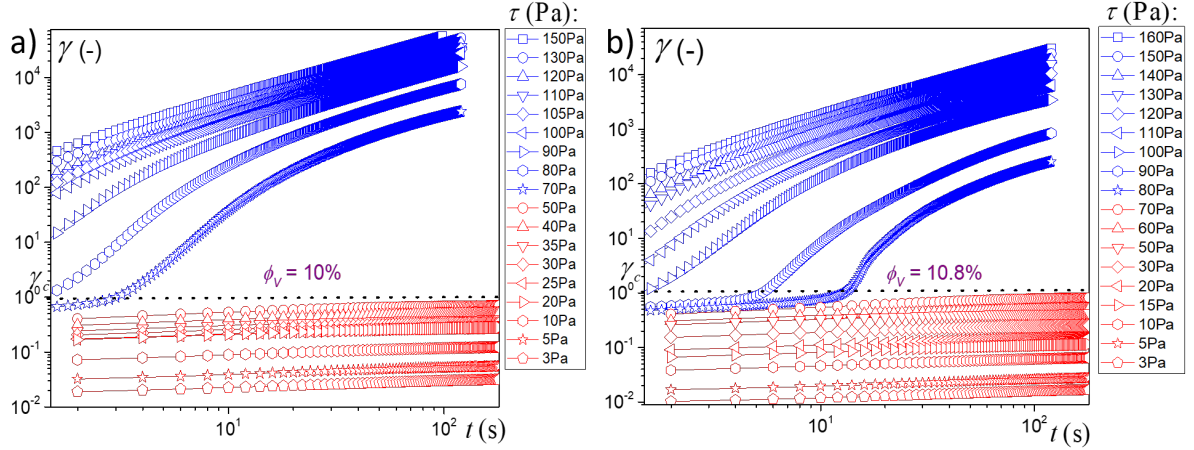


FIGURE 4.3 – Tests de fluage sur des suspensions aqueuses de CB après un précisaillement à  $200 \text{ s}^{-1}$  et un temps de repos  $t_w = 60 \text{ s}$  pour  $I = 88 \text{ mM}$  et différentes concentrations : a)  $\phi_v = 10\%$  et b)  $\phi_v = 10.8\%$ . Les courbes en bleu correspondent à la gamme de contrainte dans le régime liquide des matériaux et les courbes en rouge à la gamme de contrainte dans le régime solide.

par niveau de contrainte) d'observer si pour un niveau de contrainte donné le matériau se met à s'écouler ou pas, et on augmente encore la contrainte. La contrainte statique mesurée ainsi est généralement donc surestimée (pour  $\phi_v = 7\%$  par exemple,  $\tau_{c,s}$  vaut  $\approx 22 \text{ Pa}$  avec les rampes contre  $12 \text{ Pa}$  en fluage). De plus les propriétés du matériau en cas de vieillissement au repos, évoluent plus ou moins durant cette transition dans le régime solide en fonction de la vitesse de la rampe. Dans la suite nous retenons donc le protocole de fluage pour définir la contrainte statique vraie du matériau par contraste à celle apparente des tests en rampe de contrainte.

Comme dans le cas de la bentonite et de la laponite au chapitre 3, on observe une transition solide-liquide abrupte, marquée par une forte discontinuité du gradient de vitesse. Ainsi, on retrouve bien dans les suspensions aqueuses de CB les caractéristiques des matériaux thixotropes [7] déjà entrevues avec la boucle d'hystérésis des rampes de contraintes. Les suspensions de CB ne peuvent pas s'écouler en régime permanent stable dans leur régime liquide en deçà d'un gradient de vitesse critique [8][9] (pour  $\phi_v = 7\%$  par exemple,  $\dot{\gamma}_c^* \approx 9 \text{ s}^{-1}$ ). En effet quand  $\tau \rightarrow \tau_c$ ,  $\dot{\gamma} \rightarrow \dot{\gamma}_c^*$ , contrairement aux fluides à seuil simples [10]. Les suspensions de CB s'écoulent donc dans une gamme limitée de gradient de vitesse vérifiant  $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c^*$ , et leur transition solide-liquide se présente sous la forme d'un effondrement intervenant pour des déformations critiques autour de 100% (Figures 4.2 et 4.3).

À partir des tests de fluage précédents on peut finalement reconstruire les courbes d'écoulement en régime permanent (Figure 4.4a), en calculant simplement le gradient de vitesse en stationnaire pour chaque niveau de contrainte à partir de la dérivée des données discrètes  $(\gamma_i, t_i)$  associées aux courbes de déformation en fonction du temps. On retrouve des résultats classiques pour la rhéologie des suspensions, comme l'augmentation de la viscosité apparente avec la concentration en particules [11], et les courbes d'écoulement tronquées des fluides à seuil thixotropes [12]. La figure 4.4b, confirme les propriétés de vieillissement et/ou thixotropes des suspensions de CB, associées ici à l'augmentation de la contrainte seuil statique avec le temps de repos. De plus on

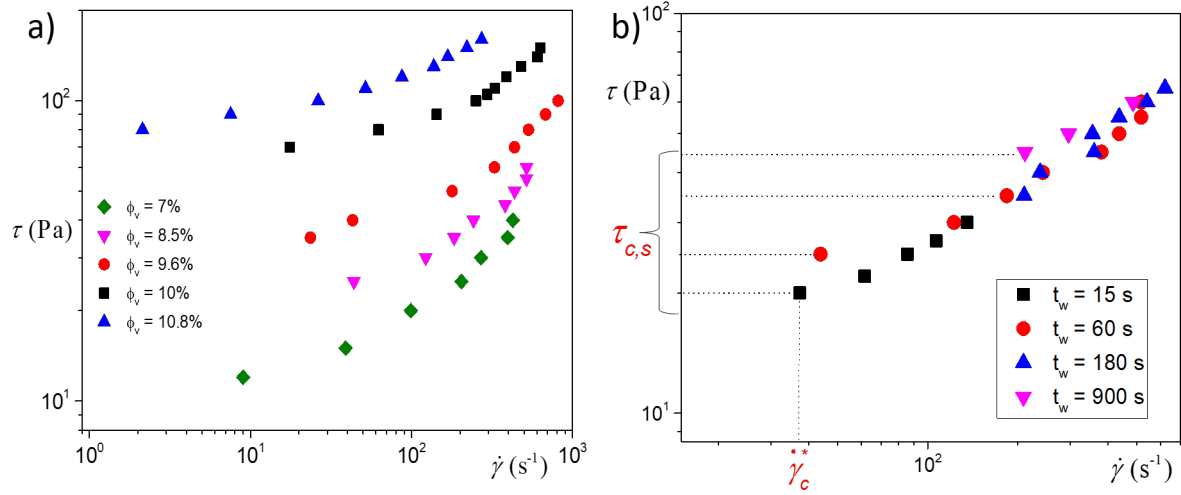


FIGURE 4.4 – a) Courbes d'écoulement stationnaires issues des expériences de fluage sur les suspensions aqueuses de CB pour différents  $\phi_v$  et  $I = 88$  mM. b) Courbes d'écoulement d'une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM) pour différents temps de repos  $t_w$ .

peut noter que le vieillissement n'impacte *a priori* pas les propriétés d'écoulement en régime permanent du matériau, puisque quelque soit le temps de repos les régimes liquides semblent bien se superposer. Autrement dit, une fois que le matériau a réussi à s'écouler, il s'écoule de la même façon que ce soit après 60 s de repos ou 900 s.

### 4.1.3 Expériences de vélocimétrie par IRM : mesures locales *vs* mesures macroscopiques.

Les tests macroscopiques précédents ont permis d'établir le comportement thixotrope des suspensions aqueuses de CB. Or, l'écoulement des matériaux thixotropes peut être sujet à des hétérogénéités ou des instabilités (voir chapitre 1) et ainsi induire des erreurs dans la détermination macroscopique des grandeurs d'écoulement qui sont des valeurs moyennées dans la géométrie [13]. Dans cette section, on désire s'assurer de la fiabilité des mesures réalisées en rhéométrie classique en comparant avec des mesures locales obtenues au moyen de mesures de vitesse par IRM (voir chapitre 2 pour la description du dispositif). Les mesures locales ayant été réalisées en Allemagne chez Bruker, pour des raisons de temps nous nous sommes limités à une seule suspension de CB ( $\phi_v = 7\%$  et  $I = 88$  mM).

Le protocole de mesure est le suivant : on précisaille le matériau pendant 2 min en imposant une vitesse de rotation de 600 trs/min au niveau du cylindre intérieur, de sorte que le matériau s'écoule complètement en régime permanent dans tout l'entrefer. La vitesse au niveau du cylindre intérieur est ensuite abaissée progressivement, et pour chaque niveau de vitesse on attend que le régime stationnaire des profils de vitesse soit atteint. Pour les différentes vitesses de rotation considérées, le profil de vitesse a été récupéré toutes les 1 min sur une durée de 5 min et le régime stationnaire a été atteint au bout d'une minute. La moyenne temporelle de ces profils de vitesse est présentée sur la figure 4.5.

Pour les faibles valeurs de vitesse, on observe l'apparition de zones non-cisaillées (zone où  $v_\theta(r)$  est nulle) coexistant avec des zones cisaillées. La transition entre la zone cisaillée et non-cisaillée est abrupte, c'est à dire que la pente des profils de vitesse reste

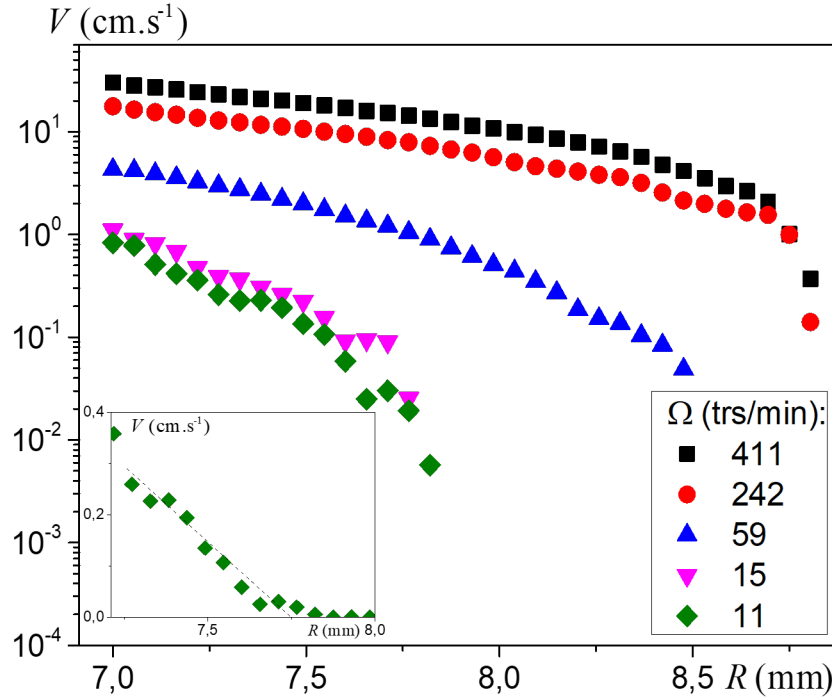


FIGURE 4.5 – Profils de vitesse stationnaire d’une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 7\%$  et  $I = 88$  mM) en géométrie Couette, déterminées par IRM pour différentes vitesses de rotation. Dans l’encart, est représenté en linéaire un zoom du profil de vitesse pour une vitesse de rotation au cylindre intérieur de 11 trs/min.

constante dans la zone cisailée pour une distance suffisamment éloignée de la zone non-cisailée (voir encart de la figure 4.5). Le gradient de vitesse critique déduit à partir de cette pente est tel que  $\dot{\gamma}_c \approx 7 \text{ s}^{-1}$ . Ce gradient de vitesse critique correspondant à une transition liquide-solide (voir le protocole) est assez proche du gradient de vitesse critique associé à la transition solide-liquide lors des tests de fluage ( $\dot{\gamma}_c^* = 9 \text{ s}^{-1}$  sur la figure 4.2a). Ainsi, la courbe d’écoulement déduite des profils de vitesse locaux ci-dessus (Figure 4.5) présente un gradient de vitesse critique  $\dot{\gamma}_c$  en dessous duquel il n’est pas possible que le matériau puisse s’écouler de manière homogène dans son régime permanent (Figure 4.6). Lorsqu’un gradient de vitesse inférieur à  $\dot{\gamma}_c$  est imposé, il y’a probablement le développement des bandes de cisaillement, comme déjà observé dans plusieurs matériaux similaires [14][15]

Les effets d’hétérogénéités ou de bandes de cisaillement de l’écoulement permettent de mieux comprendre les tendances des courbes d’écoulement, en particulier de celles associées aux rampes. Si on considère la rampe croissante de la figure 4.6, elle présente pour les mêmes niveaux de contrainte des valeurs de gradient de vitesse beaucoup plus petites que les courbes d’écoulement stationnaires (fluage, profils IRM) et même que la courbe associée à la rampe décroissante. En fait durant la rampe croissante, le cisaillement est *a priori* localisé dans une région relativement fine et dont l’épaisseur va augmenter rapidement, conduisant à une rapide augmentation du gradient de vitesse. Le calcul du gradient de vitesse par le rhéomètre supposant toujours que le matériau est cisailé dans tout l’entrefer, il en résulte que le gradient de vitesse est sous estimé dans la phase de coexistence de la zone non cisailée et cisailée. En revanche durant la rampe décroissante, la suspension est initialement complètement cisailée et liquéfiée, pour des valeurs de gradient de vitesse supérieure à  $\dot{\gamma}_c$  on obtient donc bien la courbe

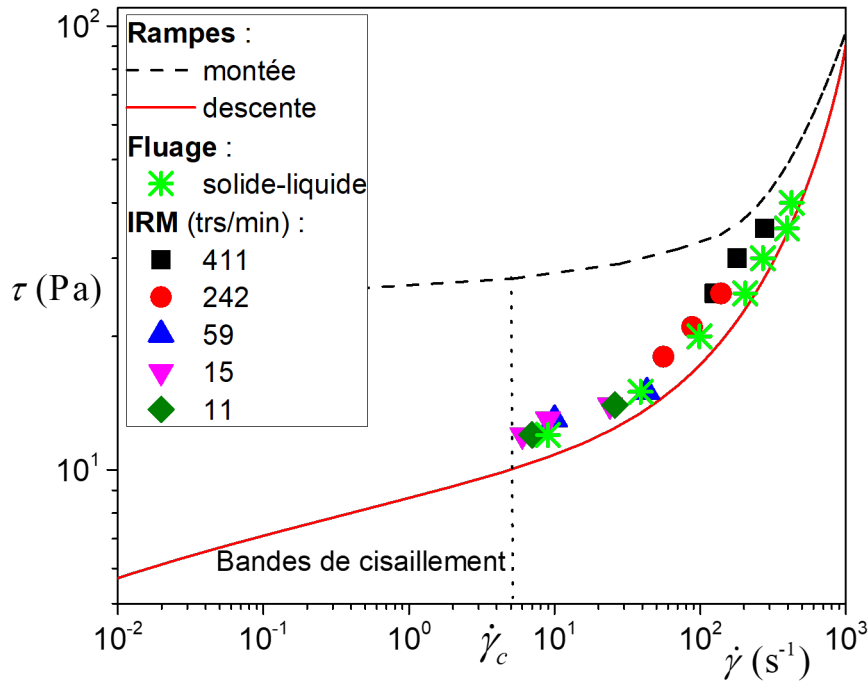


FIGURE 4.6 – Courbes d’écoulement de la suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 7\%$  et  $I = 88$  mM) obtenues à partir de différent tests : les rampes de contraintes croissante (ligne en pointillée noire) puis décroissante (ligne continue rouge); les fluages (astérisques en vert) après un précisaillement et temps de repos de 60 s; l’IRM pour différentes vitesses de rotation du cylindre interne.

d’écoulement « effective » du matériau. On peut voir d’ailleurs que dans ces conditions la courbe d’écoulement associée à la rampe décroissante est très similaire à celle issue des expériences en régime stationnaire (Figures 4.6 et B.2 en annexe).

**Remarque :** On note que pour la courbe d’écoulement associé à la rampe décroissante, la suspension semble s’écouler à des valeurs de contrainte plus petites que la contrainte seuil dynamique et effective associée au gradient de vitesse critique (Figure 4.6). En fait, dans une géométrie Couette le phénomène des bandes de cisaillement est associé à une décroissance de la zone cisailée vers zéro quand la contrainte est abaissée vers la contrainte seuil. L’écoulement dans cette couche de très faible épaisseur peut *a priori* induire une légère déplétion de la concentration solide permettant ainsi l’écoulement à des contraintes plus faible que la contrainte seuil.

En résumé, les suspensions aqueuses de CB, présentent à partir de certaines concentrations un comportement de fluide à seuil thixotrope. Les différents tests (rampe en contrainte, fluage, vélocimétrie par IRM) nous ont en effet permis de mettre en évidence des caractéristiques propres à ce comportement, comme les boucles d’hystérésis, la discontinuité des gradients de vitesse lors de la transition solide-liquide et l’existence d’un gradient de vitesse critique impliquant des probables phénomènes de bande de cisaillement lorsque des gradients de vitesse inférieurs sont imposés. De plus, le bon accord entre les données issues des tests en régime stationnaire (fluage) et la courbe d’écoulement IRM permet d’affirmer qu’*a priori* l’entrefer de la géométrie utilisée en rhéométrie classique est suffisamment fin pour négliger les effets de bande de cisaillement autour du seuil de contrainte dans cette configuration.

L'augmentation relative des propriétés du seuil statique avec le temps de repos confirme les propriétés de vieillissement et/ou de thixotropie aux grandes déformations des suspensions aqueuses de CB. Il est alors intéressant de regarder si le comportement des suspensions aux petites déformations, dans le régime solide, permettent de confirmer ces propriétés. Pour ce faire on s'intéresse dans la suite au comportement des suspensions de CB pour les petites déformations, en suivant les évolutions temporelles au repos des propriétés élastiques, *i.e.* le module élastique ( $G'$ ) .

## 4.2 Comportement aux petites déformations : régime solide

### 4.2.1 Propriétés de vieillissement (ou thixotropes) et évolutions du module élastique ( $G'$ )

L'évolution temporelle des propriétés élastiques des suspensions ( $G'$ ) au repos ont été mesurées dans leur domaine linéaire (Figure 4.9). On observe une très grande augmentation du  $G'$  avec le temps de repos, pouvant aller jusqu'à être multipliée par 10 en moins d'une heure pour certaines suspensions (Figure 4.7). Les suspensions aqueuses de CB présentent donc une forte structuration au repos, ce qui est cohérent avec les propriétés de vieillissement et/ou de thixotropie déjà observées aux grandes déformations (par exemple l'augmentation du seuil de contrainte statique avec le temps de repos). En revanche, l'augmentation du  $\tau_{c,s}$  avec le temps de repos semble beaucoup plus lente que celle du  $G'$  (Figure 4.7), ce qui traduit donc qu'il n'existe *a priori* pas de corrélation directe entre ces deux grandeurs [5], comme déjà observé dans des systèmes complexes tels que les pâtes de ciment [16] ou les suspensions de cire [17]. Á titre d'exemple, pour ces systèmes complexes la vision simple qui consiste à écrire que  $\tau_{c,s} = G'\gamma_c$ , n'est pas valide [17], car l'écoulement (la rupture) du matériau intervient pour des déformations beaucoup plus grandes que celles pour lesquelles le régime élastique du matériau est observé. Cependant bien que les augmentations du  $G'$  avec le temps de repos soient

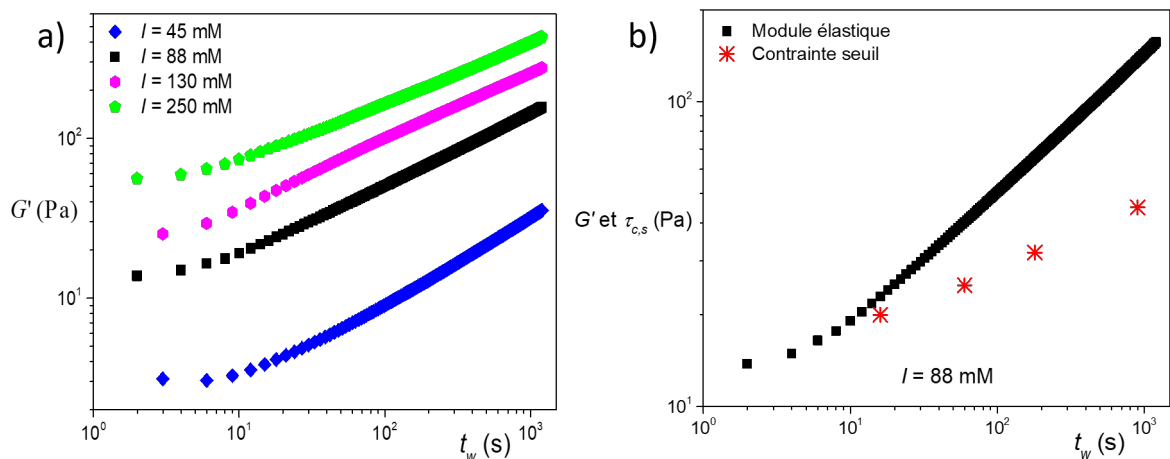


FIGURE 4.7 – Suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$ ) : a) Modules élastiques pour différentes forces ioniques mesurées au repos et b) Comparaison entre les évolutions du module élastique et le seuil de contrainte en fonction des temps de repos à  $I = 88$  mM.

attribuées à la formation d'une microstructure, nous n'avions jusqu'à récemment pas

vraiment d'explication physique, sur le renforcement continue de la microstructure au repos. Des évolutions similaires de  $G'$  dans les pâtes de ciment [16] et les pâtes de chaux [18] avaient été attribuées à des possibles évolutions de contacts entre particules. Bonacci et al. [19] ont récemment démontré sur des suspensions concentrées de silice que ces effets résultent du vieillissement des contacts directs entre les particules.

#### 4.2.2 Impact de la formulation de la suspension de CB sur ses propriétés mécaniques

Nous proposons dans cette partie de résumer (Figure 4.8), l'impact de la formulation ( $\phi_v$  et  $I$ ) sur les propriétés mécaniques ( $G'$  et  $\tau_{c,s}$ ) des suspensions aqueuses de CB.

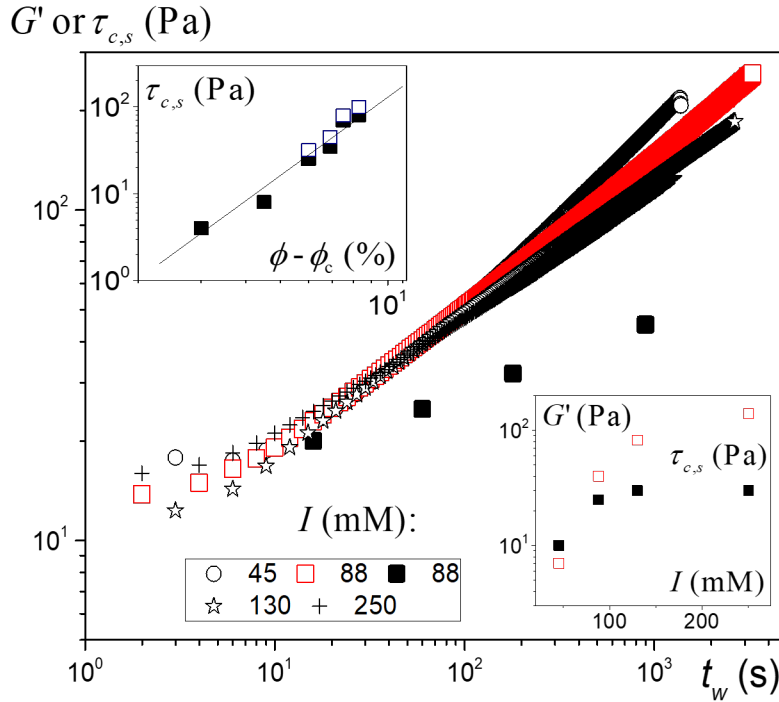


FIGURE 4.8 – Module élastique (symboles ouverts) pour différentes forces ioniques (voir le texte pour le réajustement) et contrainte seuil statique (symbole plein) pour  $I = 88$  mM d'une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$ ) en fonction du temps de repos. Dans l'encart du dessus à gauche est tracée la contrainte seuil en fonction de la différence entre la fraction volumique et la fraction volumique critique pour  $I = 88$  mM à deux temps de repos :  $t_w = 60$ s (carrés pleins) et  $t_w = 180$ s (carrés vides). L'encart en bas à droite, montre les évolutions des modules élastiques (carrés ouverts) et de la contrainte seuil (carré pleins) après un temps de repos de 60 s, en fonction de  $I$ .

Comme déjà évoqué dans la section précédente, on observe bien une augmentation du seuil de contrainte avec la fraction volumique (voir l'encart en haut à gauche sur la figure 4.8). On observe une variation en loi de puissance d'exposant  $3 \pm 0.5$ , de la contrainte seuil en fonction de la distance à la concentration volumique critique  $\phi_c \approx 2.5\%$ , en deçà de laquelle aucune contrainte seuil n'est observée. De telles évolutions de  $\tau$  en fonction de  $\phi - \phi_c$  suggèrent des phénomènes de percolation comme on s'y attend du fait des mécanismes d'agrégation des particules de CB. Dans les dispersions de CB dans de l'huile minérale, Trappe et al. [20] avaient également observée une loi de puissance avec un exposant similaire soit 3.4. La nature fractale avait été alors invoquée



pour expliquer cette valeur relativement large de l'exposant.

Si nous considérons les courbes de  $G'$  mesurées en fonction du temps de repos pour les différentes forces ioniques, mais maintenant ajustées en utilisant  $G'_I(t)G'_{I=88mM}(t = 60s)/G'_I(t = 60s)$ . Il est remarquable de voir que  $I$  n'affecte en réalité pas les caractéristiques de vieillissement, puisque les courbes de  $G'$  réajustées évoluent de manière pratiquement similaire (Figure 4.8). Ces résultats sont là encore similaires à ceux observés par Bonacci et al. [19] pour des particules de silice dans de l'eau et différentes concentrations en sel. Les auteurs ont en effet montré que les évolutions temporelles du  $G'$  sont dues à des évolutions des contacts entre particules, et non ici à des évolutions de la structure [21–23]. En effet à l'aide d'un dispositif de pince optique, Bonacci et al. [19] ont réalisé des tests de flexion sur des particules de silice (et de latex) assemblées en poutre dans de l'eau chargée en sel. Ils montrent ainsi que la rigidité en flexion des contacts entre les particules de silice (et de latex) suit la même évolution temporelle que le module élastique, et ont pu reconstruire à partir de ces données mécaniques à l'échelle des particules le  $G'$  des suspensions. Ceci suggère donc *a priori* une origine identique des évolutions de  $G'$  dans les suspensions aqueuses de CB.

Lorsque on regarde un peu plus en détail les évolutions du seuil et du module élastique avec la force ionique, on constate une augmentation assez significative pour  $I < 88$  mM suivit d'une convergence vers une sorte de plateau pour les valeurs de  $I$  au dessus de 88 mM (voir l'encart en bas à gauche sur la figure 4.8). Cette tendance est assez surprenante, puisque comme observé sur les courbes de potentiel zeta (Figure 2.6), pour toutes les forces ionique considérées les interactions attractives de Van Der Waals sont dominantes. Étant donné la prédominance des interactions attractives dans les deux cas (en dessous et au dessus de  $I = 88$  mM), une explication possible reste finalement l'impact joué par les interactions répulsives électrostatiques pendant les premiers instants suivant la préparation ou le précisaillement, quand les particules atteignent une organisation spatiale finale. Ainsi aux fortes forces ioniques, les interactions électrostatiques beaucoup plus faibles, pourraient favoriser des densités de contacts interparticulaires beaucoup plus grandes.

## 4.3 Comportement lors de la transition des faibles aux larges déformations : régime solide

### 4.3.1 Rhéométrie oscillatoire : tests de balayage en déformation

Dans les sections précédentes nous nous sommes intéressés au comportement des suspensions de CB dans deux situations un peu extrêmes : aux larges déformations (contrainte seuil et courbes d'écoulement) et aux petites déformations (mesures de modules élastiques dans le domaine linéaire). La gamme des déformations intermédiaires, permettant l'appréciation des caractéristiques du matériau lors de la transition solide-liquide n'a donc pas été explorée en détail. Pour ce faire, dans un premier temps nous décidons à l'aide d'un balayage en déformation de suivre le module élastique des petites déformations aux larges déformations. On applique une rampe oscillante en déformation<sup>2</sup>, de fréquence 1 Hz et pour une vitesse de balayage de 5 s par point.

---

2. Notons que comme le rhéomètre utilisé est piloté en contrainte, il est préférable d'appliquer des balayages d'amplitude de contrainte oscillantes plutôt que celle de déformation oscillante pour éviter

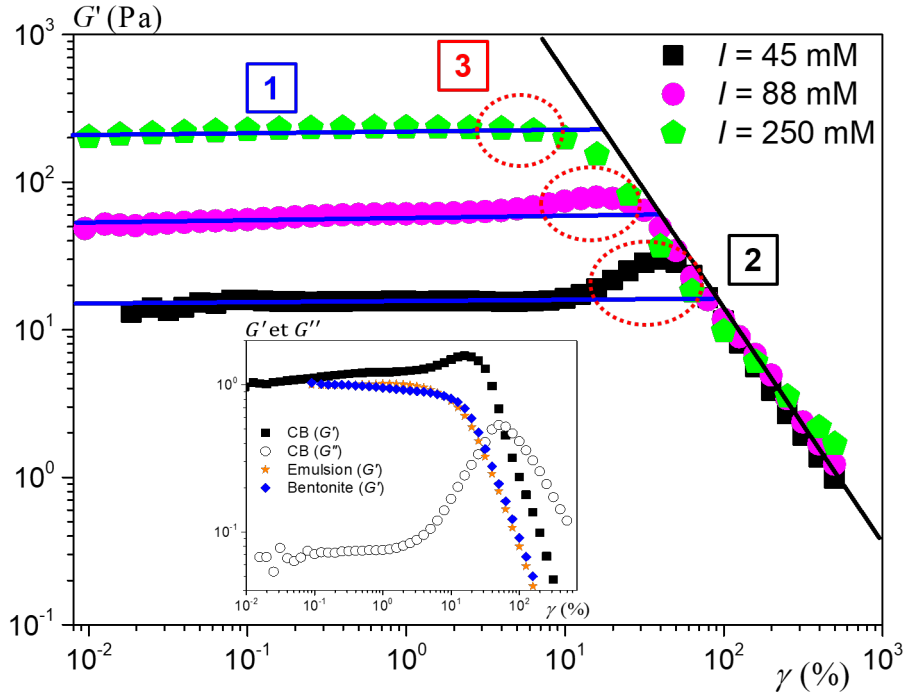


FIGURE 4.9 – Balayage croissant de déformation pour une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$ ) et différentes force ioniques : (1) domaine linéaire ( $G'$  constant), (2) régime liquide (effondrement du  $G'$ ) et (3) domaine de rigidification sous déformation. L'encart compare les évolutions du  $G'$  (symbole pleins) d'une suspension de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 45$  mM) avec celles classique des fluides à seuil simple (émulsion) et thixotrope (bentonite), et montre aussi les évolutions de  $G''$  pour le CB correspondant (symboles ouverts). Les modules de chaque matériau ont été adimensionnés par leurs valeurs aux faibles déformations (10 Pa pour CB, 360 Pa pour l'émulsion et 500 Pa pour la bentonite).

Sur la figure 4.9 nous avons présenté les résultats de tels tests pour une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$ ) et pour différentes forces ioniques. En annexe sur la figure B.3, des résultats pour différentes concentrations volumiques et pour une force ionique donnée ( $I = 88$  mM) peuvent être retrouvés. On observe pour les diverses suspensions trois principaux régimes. Un premier régime correspondant à une gamme de petites déformations pour laquelle la valeur de  $G'$  est constante, *i.e.* indépendante de la déformation (la gamme des déformations correspondantes varient relativement peu avec la composition de la suspension). Ce régime classique dans les suspensions est associé au domaine des déformations linéaires des suspensions. Un second régime est observé, aux très grandes déformations (typiquement au delà de 100%) où le  $G'$  s'effondre pour prendre de petites valeurs en deçà de  $G''$  (voir encart de la figure 4.9). Ce second régime, également classique pour les suspensions, est associé à une rupture de la structure et à l'apparition des phénomènes plastiques jusqu'à la rupture du matériau dans son régime liquide [24]. On discerne finalement un troisième régime, situé entre les deux précédents où l'on observe une augmentation du  $G'$  jusqu'à un maximum avant qu'il ne s'effondre dans le second régime. Une telle évolution de  $G'$  contraste significativement avec les réponses aux tests de balayage en déformation généralement observées dans

le bruit lié à la boucle de rétroaction. Dans notre cas avec les suspensions de CB nous avons utilisé l'un comme l'autre de façon interchangeable sans noter d'impacts significatifs. Dans tous les cas, la représentation choisit au finale est celle de  $G'$  en fonction de l'amplitude en déformation.



les suspensions de fluides à seuil simple ou thixotrope (voir encart de la figure 4.9). Les suspensions aqueuses de CB présentent donc un comportement original, dans lequel la structure *a priori* se renforce pour des grandes déformations, avant de complètement se rompre aux déformations plus larges. Au passage, on peut remarquer que ce troisième régime est frappant aux faibles valeurs de  $I$ , tandis qu'il semble s'estomper pour des valeurs plus grandes. Cette augmentation de  $G'$  avec la déformation rappelle des phénomènes de rigidification induit par la déformation (en anglais « strain stiffening ») des hydrogels ou de certains gels colloïdaux [25–28].

Les tests de balayage en déformation oscillante ont ceci de limitant : la mesure des propriétés viscoélastiques ( $G'$  et  $G''$ ) dans le matériau est réalisée simultanément à l'augmentation de l'amplitude en déformation. Or les grandes déformations (en dehors du régime linéaire) perturbent le repos du matériau et induisent une réponse de la déformation ou de la contrainte qui n'est plus sinusoïdale. La définition de  $G'$  et  $G''$  n'est alors plus directe. Pour une description précise des effets de « strain stiffening » des suspensions aqueuses de CB observé, il importe donc de procéder différemment. On peut par exemple appliquer des déformations permanentes et venir sonder les propriétés des suspensions dans cet état, au moyen des tests oscillants additionnels comme les tests de superposition. Mais avant cela, nous explorons le régime solide des suspensions aqueuses de CB à l'aide des tests de fluage et de récupération de même que pour les fluides à seuils modèles du chapitre précédent, afin justement de voir dans quelle mesure la présence du « strain stiffening » affecterait leur comportement, en suivant les évolutions des différentes composantes de la déformation (élastique, plastique et totale).

### 4.3.2 Expériences de fluage et récupération

On réalise des tests de fluage et de récupération (voir la figure B.4 en annexe pour l'ensemble des données) sur une suspension de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM). Le ma-

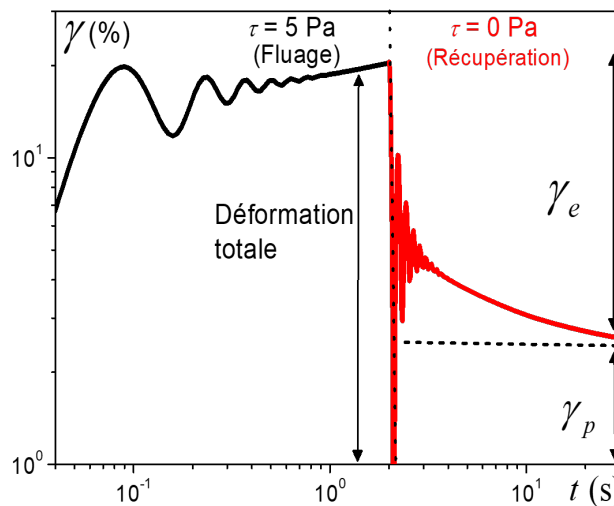


FIGURE 4.10 – Exemple typique d'un test de fluage et de récupération sur une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM).

tériau est toujours préalablement cisailé à  $200 \text{ s}^{-1}$  pendant 60 s, puis laissé au repos pendant 60 s avant d'appliquer une contrainte  $\tau < \tau_c$  sur un temps court (fluage), qui induit une déformation. La contrainte est relâchée en appliquant une contrainte nulle

(récupération), et on suit la déformation qui tend vers un plateau  $\gamma_p$  (Figure 4.10). La différence entre la déformation initiale à la fin du test de fluage et la valeur du plateau, correspond à la déformation élastique  $\gamma_e$ .

Sur la figure 4.11a de même que pour les fluides à seuil modèles dans le chapitre 3, on a regroupé pour les différentes contraintes, les diverses déformations résultantes au cours du temps (totale  $\gamma$ , élastique  $\gamma_e$  et plastique  $\gamma_p$ ). L'évolution de la contrainte en

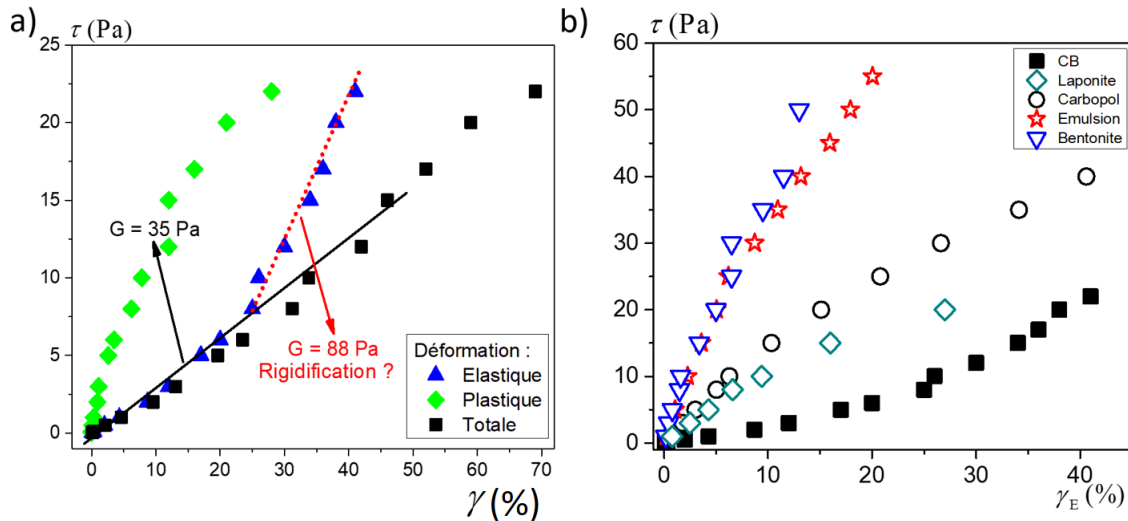


FIGURE 4.11 – a) Déformations totale, élastique et plastique d'une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM) issues des tests de fluage et récupération. b) Comparaison de la courbe des contraintes en fonction des déformations élastiques des fluides à seuils modèles du chapitre 3 et d'une suspension aqueuse de CB.

fonction de la déformation élastique se présente sous la forme d'une courbe à concavité tournée vers le haut. Cela signifie donc que la déformation augmente de moins en moins vite quand la contrainte augmente. Ce résultat contraste remarquablement avec les précédents résultats obtenus sur les fluides à seuil modèles (simples et thixotropes), pour lesquels les déformations élastiques mesurées dans des conditions similaires augmentent de plus en plus vite quand la contrainte est augmentée, ce traduisant par des courbes contrainte en fonction de la déformation ayant des concavités tournées vers le bas (Figure 4.11b). La suspension aqueuse de CB, devient donc de plus en plus rigide quand elle est déformée, puisque de même que le module élastique augmentait avec la déformation dans les expériences de balayage précédent (Figure 4.9), dans les tests de fluage et de récupération on observe une augmentation du module de cisailment apparent avec la déformation. On retrouve donc ici encore, des caractéristiques de « strain stiffening ».

### 4.3.3 Expériences de superposition

On désire décrire de manière plus précise le phénomène de « strain stiffening » des suspensions de CB. Pour ce faire, on décide de sonder mécaniquement l'état de la structure du matériau pendant les tests de fluage, en utilisant les tests de superpositions parallèles décrit dans le chapitre 2 et déjà utilisés dans le chapitre 3 sur les fluides à seuil modèles. On précise néanmoins que la fréquence des oscillations est gardée à 1 Hz étant donné que les propriétés ne varient quasiment pas avec la fréquence pour ce genre

de suspensions (voir la figure B.7 en annexe). L'amplitude de la contrainte oscillante est prise dans le domaine linéaire des suspensions considérées, de telle sorte que l'amplitude de déformation oscillante correspondante soit autour de  $10^{-3}$ . Nous présentons sur les figures 4.12 à 4.15, quelques résultats typiques des tests de superposition sur les suspensions aqueuses de CB, pour différentes force ioniques et une concentration volumique donnée ( $\phi_v = 8.5\%$ ). Des résultats similaires mais pour différentes concentrations et une force ionique donnée ( $I = 88$  mM) peuvent être trouvés sur les figures B.5 et B.6 en annexe.

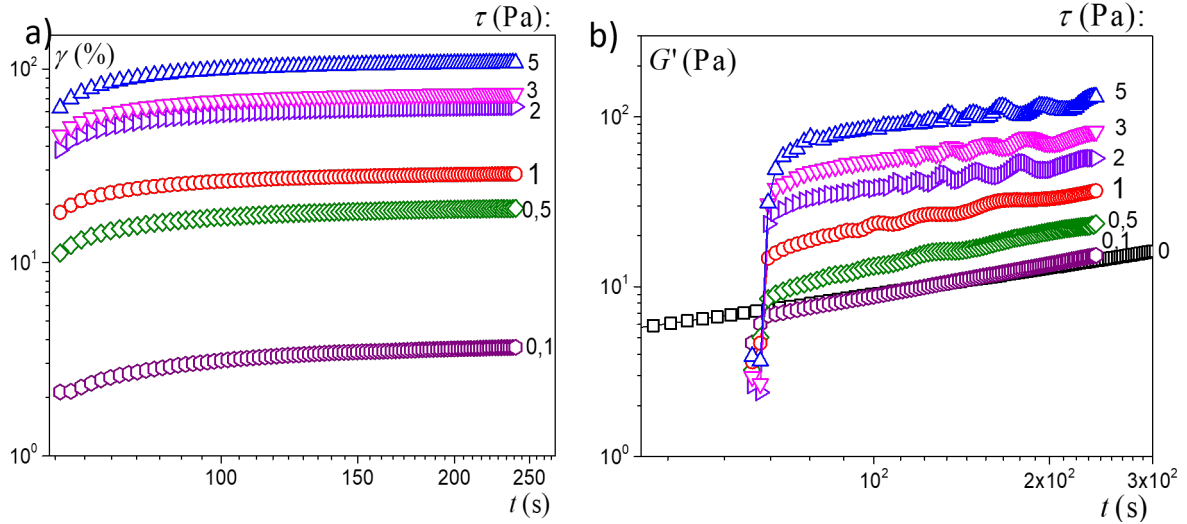


FIGURE 4.12 – a) Courbe de déformation en fonction du temps issue d'expériences de fluage à différents niveaux de contrainte d'une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 45$  mM). b) Modules élastiques en fonction du temps mesurés pendant les tests de fluage en a), au moyen de la superposition d'une contrainte oscillante de faible amplitude.

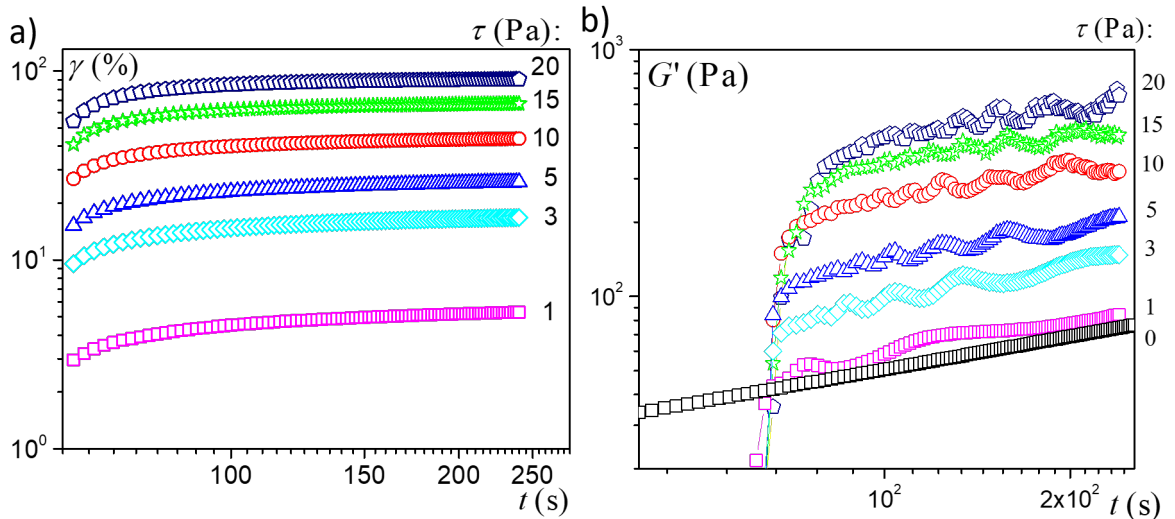


FIGURE 4.13 – a) Courbe de déformation en fonction du temps issue d'expériences de fluage à différents niveaux de contrainte d'une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM). b) Modules élastiques en fonction du temps mesurés pendant les tests de fluage en a), au moyen de la superposition d'une contrainte oscillante de faible amplitude..

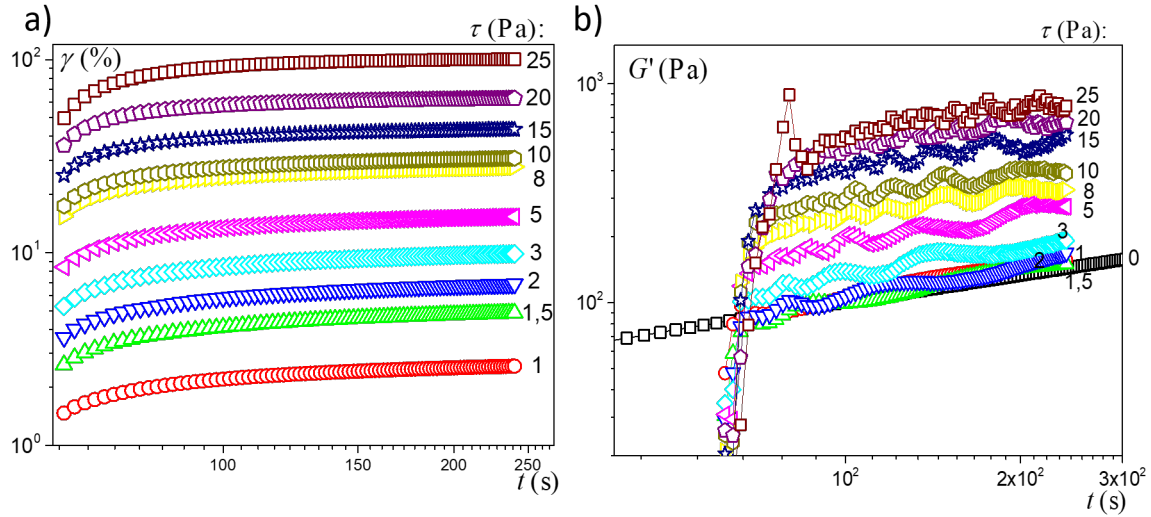


FIGURE 4.14 – a) Courbe de déformation en fonction du temps issue d’expériences de fluage à différents niveaux de contrainte d’une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 130$  mM). b) Modules élastiques en fonction du temps mesurés pendant les tests de fluage en a), au moyen de la superposition d’une contrainte oscillante de faible amplitude..

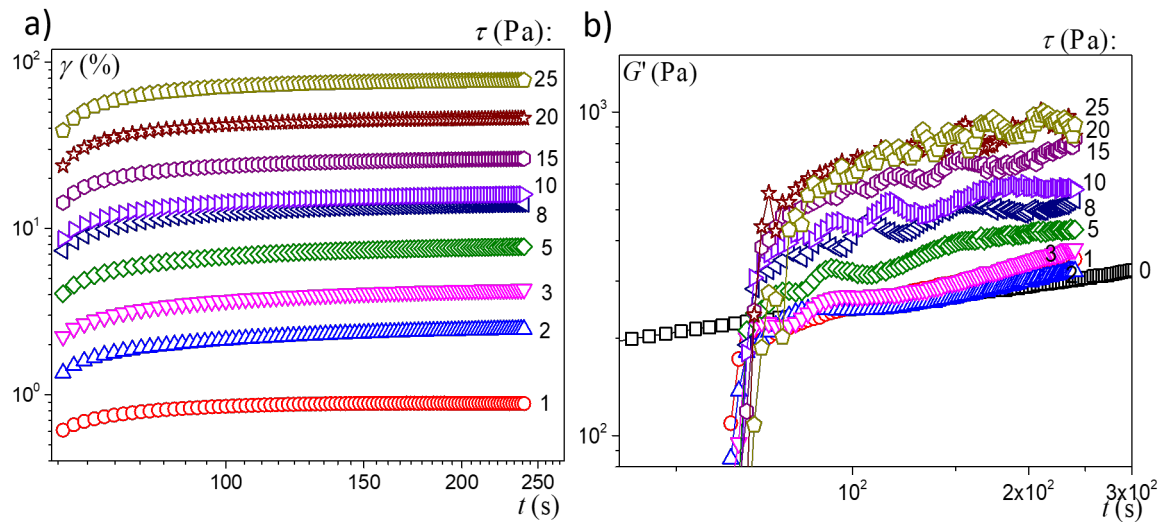


FIGURE 4.15 – a) Courbe de déformation en fonction du temps issue d’expériences de fluage à différents niveaux de contrainte d’une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 250$  mM). b) Modules élastiques en fonction du temps mesurés pendant les tests de fluage en a), au moyen de la superposition d’une contrainte oscillante de faible amplitude..

Comme pour les tests précédents, on définit toujours au préalable un état de référence identique à l’aide d’un précisaillement de  $200 \text{ s}^{-1}$  et d’un temps de repos de 60 s. Les courbes de déformation en fonction du temps sont tracées pour les différents niveaux de contrainte appliqués. Les déformations résultantes varient sur des gammes relativement grandes, jusqu’à des valeurs de déformation critique autour de 100%, correspondant à la déformation au niveau des seuils de contrainte. La superposition d’une petite contrainte oscillante pendant les fluages permet de mesurer le module élastique apparent  $G'$  (voir équation 2.5) et de le suivre au cours du temps simultanément avec la déformation (Figures 4.12b à 4.15b). Hormis aux premiers instants, le  $G'$  apparent mesuré pour tous les niveaux de contrainte évolue de manière similaire au module élas-

tique mesuré pendant un vrai repos des matériaux ( $\tau = 0$ ), *i.e.* les courbes de  $G'_\tau(t)$  sont parallèles à  $G'_0(t)$  au repos en échelle logarithmique. Le point essentiel ici est que bien que les courbes de  $G'$  apparent aient des évolutions similaires, leurs valeurs en revanche sont d'autant plus grandes que le niveau de la contrainte dans le test de fluage est élevé (Figures 4.12b à 4.15b).

On peut définir le paramètre  $a(\tau) = G'_\tau(t)/G'_0(t)$  qui nous permet de quantifier le facteur par lequel le  $G'_\tau$  est augmenté (en négligeant la rapide augmentation initiale) par rapport au module élastique mesuré pendant un vrai repos des matériaux. Sur la figure 4.16, nous avons donc tracé le produit du facteur  $a(\tau)$  avec le module élastique  $G'_0(180s)$  mesuré au repos à  $t = 180$  s en fonction des différentes contraintes appliquées ( $\tau$ ), adimensionnées par la contrainte seuil ( $\tau_c$ ), et pour chaque concentration volumique ( $\phi_v$ ). Une telle représentation permet de garder clairement à l'esprit que le

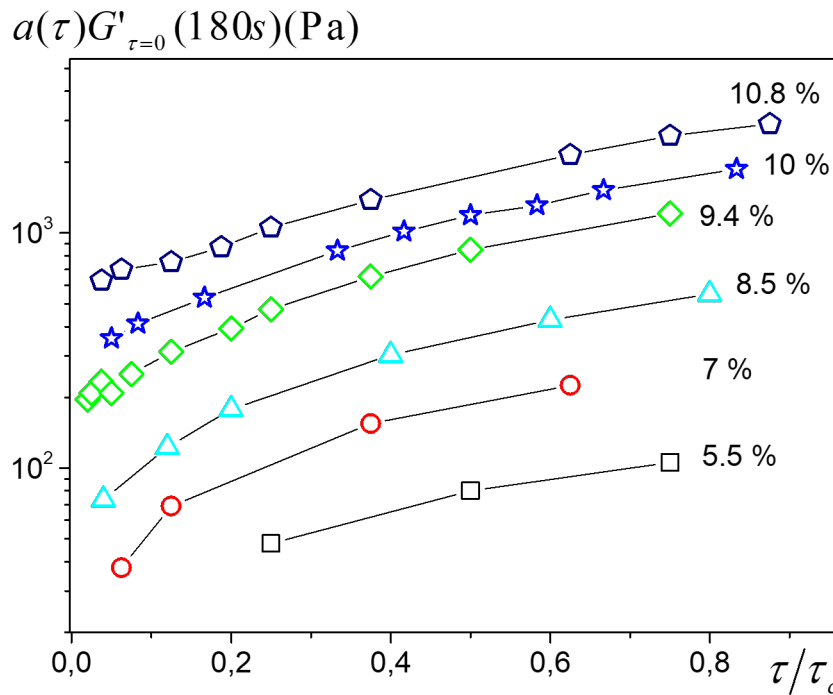


FIGURE 4.16 – Produit du module élastique au repos (mesuré à 180 s) avec le facteur  $a$  (voir le texte), issu des modules élastiques mesurés à l'aide des expériences de superposition, pour différents niveaux de contraintes en fonction du ratio des contraintes et de la contrainte critique. Les courbes sont représentées pour différentes concentrations des suspensions aqueuses de CB à une force ionique donnée ( $I = 88$  mM).

module élastique au repos est d'autant plus grand que la concentration en particules est élevée. Elle fait en plus apparaître dans notre cas, que ce module élastique augmente de manière quasiment identique quand on se rapproche de la contrainte seuil pour les différentes concentrations volumiques : les courbes obtenues pour  $a(\tau)$  en fonction du ratio contrainte appliquée sur contrainte critique suivent approximativement toutes une courbe similaire décalée verticalement.

#### 4.3.4 Réversibilité de la rigidification induit par la déformation et impact sur les propriétés non linéaires

Le phénomène de strain stiffening comme mentionné ci dessous a été observé expérimentalement dans des hydrogels et certain gels colloïdaux. Ces gels colloïdaux [27–29] ne présentaient généralement pas un comportement de fluide à seuil mais celui de gel mou, il existe une contrainte critique au dessus de laquelle on a rupture des matériaux sans écoulement. De ce point de vue le cas des suspensions aqueuses de CB est donc un peu particulier. En effet en tant que fluide à seuil thixotrope, la définition d'un état de référence est garantie à l'aide d'un précisaillement (judicieusement choisi) et d'un temps de repos [30]. Ici de manière intéressante, les effets de « strain stiffening » sont effectivement effacés après le précisaillement et le temps de repos, les valeurs de  $G'$  mesurées après le protocole de rajeunissement du matériau correspondent aux valeurs initiales que l'on mesurerait au vrai repos en l'absence de « strain stiffening » autrement dit, après précisaillement le matériau ne conserve pas la valeur de  $G'$  qu'il a atteint à la fin d'un test de fluage (Figure 4.17). Toutefois le phénomène est réversible, puisque

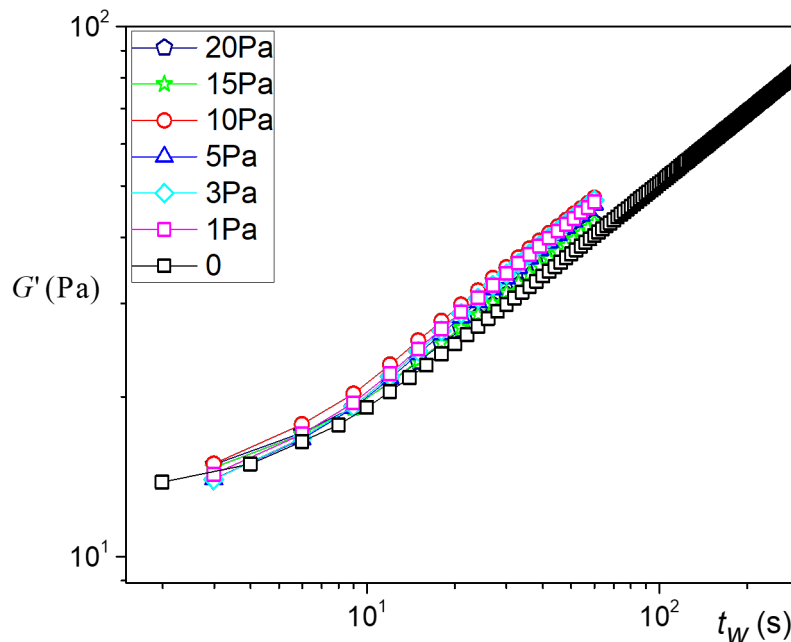


FIGURE 4.17 – Module élastique en fonction du temps de repos, mesuré avant chaque test de fluage (tout de suite après le précisaillement à  $200 \text{ s}^{-1}$  de 60 s) de la suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88 \text{ mM}$ ) de la figure 4.13.

si après le précisaillement et le temps de repos on impose à nouveau un test de fluage, on retrouve le même effet de « strain stiffening ».

Étant donné l'impact spectaculaire de la déformation (au moyen de la contrainte) sur les propriétés linéaires du matériau ( $G'$ ), il est assez naturel donc de s'intéresser à l'impact de la déformation sur les éventuelles évolutions d'autres propriétés du matériau comme la contrainte seuil. Pour ce faire nous avons appliqué des rampes de contraintes croissantes à l'issue des tests de fluage pendant lesquels on avait observé du « strain stiffening » à l'aide des tests de superposition (Figure 4.18).

Il est assez remarquable de constater que les courbes d'écoulement obtenues dans ces conditions ne sont quasiment pas affectées par les modifications du module élastique (pouvant être multiplié par un facteur 10) pendant le fluage. On note juste de



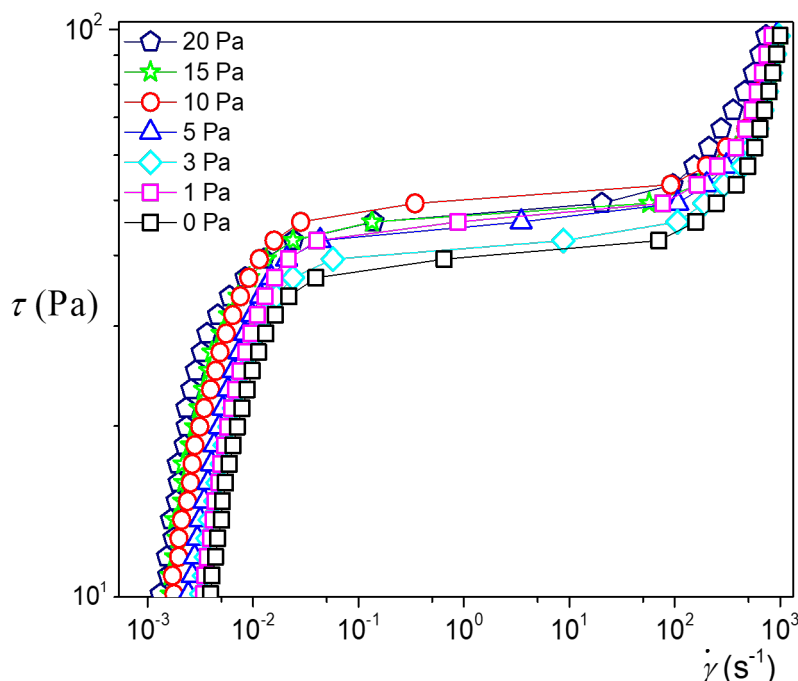


FIGURE 4.18 – Courbes d’écoulement apparent issues des tests de rampe en contrainte sur la suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM) de la figure 4.13 réalisés après des tests de superposition correspondant.

légères fluctuations des courbes d’écoulement autour d’une valeur moyenne sans un ordre ou une tendance précise, et le seuil statique apparent reste quasiment constant. Ceci confirme que les origines physiques du seuil de contrainte (propriété non linéaire) diffère de celui du module élastique (propriété linéaire). On peut en particulier suggérer que le module aux faibles déformations correspond à de petits mouvements qui n’altèrent pas la structure, dans le sens où chaque élément bouge très légèrement par rapport à sa position d’équilibre. En revanche la contrainte seuil nécessite de briser la structure, donc éventuellement d’induire des mouvements relatifs de deux particules voisines significatifs, de l’ordre de 10 à 100%, ce qui conduit à des reconfigurations de la structure possiblement importantes. Dans ces conditions, ce ne sont plus seulement les interactions entre particules dans la structure qui jouent le rôle principale, mais les forces nécessaires aux mouvements relatifs.

#### 4.4 Discussion sur la rigidification induit par la déformation de la structure des suspensions aqueuses de CB

Rassemblons avant tout les différentes observations majeures que nous avons pu établir jusqu’ici sur le comportement général des suspensions aqueuses de CB. En premier lieu, l’étude du régime liquide lors de la transition solide-liquide nous a permis de mettre en évidence un comportement de fluide à seuil thixotrope « standard » contrairement aux dispersions de CB dans de l’huile [3][31]. En effet elles sont caractérisées par une transition solide-liquide abrupte, *i.e.* le matériau dans son régime solide ne s’écoule pas ( $\dot{\gamma} = 0$ ) et juste au dessus du seuil le matériau s’écoule et s’écoule très vite (courbes

d'écoulement tronquées). Ceci souligne une compétition entre la restructuration (interactions attractives) et la déstructuration (cisaillement), marquée par l'existence d'un gradient de vitesse critique lors de la transition liquide-solide [8]. Cette restructuration, se manifeste au repos par une augmentation du seuil statique et du module élastique des suspensions de CB comme observé dans des systèmes colloïdaux similaires (argiles, suspensions de silice) [30][32]. La formation de la structure au repos résulte de réarrangements progressifs collectifs entre les particules au moyen d'interactions attractives, ou comme récemment montré par des vieillissements de contacts directs entre les particules n'impliquant pas de réarrangement spatiaux dans les suspensions colloïdales concentrées [19]. Vraisemblablement dans les suspensions diluées les deux phénomènes sont en jeu, le premier intervenant pour la formation du squelette initial avec une cinétique du  $G'$  rapide au premier instant, tandis que le dernier intervient au temps long puisqu'on assiste à une évolution continue du  $G'$  au repos mais plus lente.

En revanche le comportement des suspensions aqueuses de CB est plus singulier dans son régime solide où l'on assiste à une augmentation spectaculaire du module élastique  $G'$  avec la valeur de contrainte appliquée dans le régime solide. Ceci se distingue nettement du comportement des fluides à seuil simples et thixotropes de différentes structures que nous avons étudiés dans le chapitre précédent et pour lesquels on rappelle que l'on observait un  $G'$  constant dans tout le régime solide jusqu'à effondrement au seuil. Dans ce contexte, nous avons expliqué que ce comportement était du au fait que la structure responsable du régime solide même si elle était déformée et que des événements plastiques avaient lieu à l'intérieur, était maintenue et continuait de former le squelette de la structure du matériau dans tout le régime solide. En particulier, la constance du module élastique signifie que les caractéristiques des interactions entre les particules n'ont globalement pas beaucoup changé pendant les déformations, en dépit des déformations locales parfois importantes entre éléments voisins de la microstructure [33]. Dans le cas des suspensions aqueuses de CB, la situation est toute autre, étant donné que la déformation de la structure induit une rigidification de la microstructure. Néanmoins ce comportement singulier a déjà été observé expérimentalement dans certains gels où le matériau se rigidifie avant la rupture. On note au passage que ces solides mous étaient assez différents des suspensions aqueuses de CB dans le sens que leur rupture n'était pas suivie d'un écoulement dans le régime liquide mais d'une fracture comme les solides [28][29]. Par ailleurs il a été observé par des simulations numériques du « strain stiffening » sur des suspensions colloïdales diluées [34; 35]. Ces effets de la rigidification induit par la déformation ont alors été attribués à un scénario dans lequel la topologie des suspensions est essentiellement responsable de la réponse mécanique non linéaire de ces gels mous plutôt qu'à la nature faible ou forte des interactions [34]. Ainsi dans ce scénario, la rigidification de la structure induit par la déformation résulte *a priori* de l'élongation du squelette responsable de la redistribution des contraintes dans les gels, et/ou de son renforcement par des particules qui n'en faisaient pas partie initialement [29].

#### 4.4.1 Rôle de la gomme arabique dans les propriétés mécaniques des suspensions aqueuses de CB

Dans le chapitre 2, nous avons suggéré que la gomme arabique (GA) jouait un rôle mineur dans le comportement global de la suspension aqueuse de CB, se limitant



essentiellement à celui de « facilitateur » de la mise en contact de la phase dispersée hydrophobe (particules CB) à la phase continue (eau). Toutefois dans le contexte du « strain stiffening », il est légitime de questionner l'éventuel rôle des molécules de GA sur le comportement mécanique global de la suspension. En effet en tant que constituant de la suspension, les molécules de GA contribuent *a priori* à une élasticité additionnelle dans la mesure où elles contribueraient au tenseur de contrainte total s'écrivant alors comme la somme d'un terme résultant de ses interactions et d'un autre terme du aux interactions particulières directes. Les molécules de GA en solution aqueuse ne présentent pas un comportement thixotrope (voir chapitre 6). Par conséquent, les importantes augmentations du module élastiques avec le temps de repos (Figure 4.7a) sont essentiellement dues aux variations du second terme de contrainte associé aux interactions particulières. Dans ce cas, la composante du module élastique induit par la GA doit être plus petite que le minimum du module élastique mesurable et observé tout juste après le précisaillement (Figure 4.7a).

Sur cette base, considérons maintenant l'augmentation du module élastique induit par la déformation des suspensions de CB dans leur régime solide (Figures 4.12b à 4.15b). Après le saut dans les valeurs de  $G'$  aux premiers instants résultant du « strain stiffening », nous avons vu que le module élastique continuait d'évoluer proportionnellement au niveau atteint pendant le temps de repos. Ceci suggère fortement que l'origine physique du « strain stiffening » et de la thixotropie des suspensions est le même, ils résultent des contacts interparticulaires directs entre les particules de CB. Ainsi il semble logique de considérer que les molécules de GA n'interviennent pas dans le « strain stiffening ».

Pour apporter un peu plus de formalisme à ce que nous expliquons, on considère les différentes contributions élastiques de chacune des phases représentées par leur module élastique. On suppose dans un premier temps que la GA induit effectivement une contribution élastique responsable du « strain stiffening ». Le module résultant de cette contribution peut s'écrire  $G'_{GA}(\tau)$ , et est sans évolution temporelle puisque il n'y a pas de thixotropie (voir les explications précédentes), tandis que la composante résultant des contacts interparticulaires s'écrirait  $G'_{\tau=0}(t)$ . Finalement le module élastique du matériau s'écrirait (i) :  $G'_\tau(t) = G'_{GA}(\tau) + G'_{\tau=0}(t)$ . Or expérimentalement nous observons que (ii),  $G'_\tau(t) = a(\tau)G'_{\tau=0}(t)$  quand la contrainte augmente, ce qui diffère de ce que l'on attendrait de (i), qui lorsque la contrainte augmente devrait plutôt tendre vers un plateau et s'écrire  $G'_\tau(t) \approx G'_{GA}(\tau)$  car  $G'_{\tau=0}(t)$  deviendrait négligeable devant  $G'_{GA}(\tau)$ . Le fait que expérimentalement nous observons plutôt (ii), implique que le terme résultant des interactions interparticulaires directes  $G'_{\tau=0}(t)$  est dominant et est proportionnel à l'augmentation initiale du module élastique du aux effets de « strain stiffening ».

#### 4.4.2 Rigidification induit par la déformation des suspensions aqueuses de CB : une origine géométrique ?

Maintenant que le rôle négligeable de la GA a été clarifié dans le comportement mécanique globale des suspensions, on peut considérer que dans les suspensions aqueuses de CB le réseau des particules constituant la structure repose essentiellement sur des interactions attractives entre particules. Ces interactions attractives entre particules sont de manière générale observées dans des fluides à seuil thixotropes, et sont à l'origine de leurs propriétés thixotropes et de seuil de contrainte. On s'attend donc à ce que les sus-

pensions aqueuses de CB comme la laponite et la bentonite (fluides à seuil thixotropes du chapitre 3), puissent présenter un module élastique constant dans tout le régime solide quelle que soit la déformation. Or le fait que ce ne soit pas le cas pour les suspensions aqueuses de CB suggère *a priori* que la déformation induit des modifications, soit une réorganisation spatiale et/ou des caractéristiques locales des interactions entre les particules. Dans le cas de l'évolution de l'arrangement spatial des particules de CB, on pourrait assister à une augmentation du nombre de liens (contacts) entre particules grâce à la déformation de la structure d'une certaine manière similaire au scénario suggéré par les simulations numériques sur le « strain stiffening » de gels [34]. Ou comme dans les dispersions de CB dans de l'huile où l'augmentation de la conductivité a été observé pendant un test sous déformation<sup>3</sup> [31]. Cependant, cela peu difficilement induire une large augmentation du nombre de contacts dans la mesure où les suspensions devraient être très concentrées (grand nombre de particules). Or dans ce contexte les particules auraient très peu de possibilité de se réarranger significativement sans induire un effondrement du squelette qui doit percoler dans tout le milieu pour maintenir la structure. Ainsi il nous apparait très difficile de voir comment ce phénomène à lui seul peut conduire à des augmentations aussi spectaculaires du module élastique (plus de 10 fois celui mesuré pendant un vrai repos) avec la déformation dans des suspensions aqueuses assez peu concentrées ( $\phi_v < 12\%$ ) de CB.

Nous suggérons ici une explication alternative. On suppose pour cela que les déformations dans le régime où a lieu le « strain stiffening » des suspensions aqueuses de CB ne sont pas trop grandes, de sorte que les contacts entre particules de CB ne sont pas rompus et qu'à l'échelle macroscopique la structure n'est pas affectée par les déformations, autrement dit le nombre de contact entre particules reste globalement constant. Cependant, la déformation du matériau peut entraîner localement des mouvements relatifs des particules en contact (légère rotation relative) qui dès lors peuvent explorer et trouver des positions plus coincées qui induisent une « rigidification » du matériau. Cette hypothèse repose sur la forme spécifique des particules élémentaires de CB : en effet comme déjà mentionné dans le chapitre 2, les éléments primaires de CB (plus petite unité) sont des particules non sphériques issues de l'agrégation irréversible des particules sphériques élémentaires (nodules) de taille caractéristique autour de 30 nm. Les agrégats primaires de CB présentent donc une grande rugosité de l'ordre de la taille de ces nodules soient ici 30 nm. Le contact initial des particules primaires résultent, après préparation ou précisaillement, des collisions aléatoires entre les particules dues au mouvement brownien et aux interactions attractives de Van Der Waals qui les maintiennent en contact. La déformation macroscopique induit des petites rotations relatives des particules en contact et force donc les particules à explorer différentes configurations de contact entre des surfaces très rugueuses. De la sorte, elles peuvent développer progressivement des interactions plus fortes. Les contacts entre particules étant devenus plus rigides à une étape donnée du processus de déformation, se déformeront dans une moindre mesure lors du prochain incrément de la déformation macroscopique, limitant ainsi l'exploration des différentes configurations possibles. Dans le même temps, les autres contacts pourront poursuivre leur exploration jusqu'à finalement atteindre une configuration dans laquelle leurs contacts deviendraient plus rigides, et ainsi de suite.

---

3. Soulignant au passage que ceci, conforte l'idée selon laquelle la GA ne peut être considéré comme responsable du strain stiffening dans les suspensions aqueuses, puisse qu'une signature du même phénomène a été noté furtivement dans des dispersions de CB dans de l'huile sans GA.

Pour vérifier la validité du scénario que nous proposons il nous faut considérer d'abord ce que cela implique d'un point de vue expérimental et ensuite confronter cela à nos résultats. Avec un tel scénario, on s'attend à ce que l'augmentation de la force des contacts et donc l'augmentation du module élastique soit proportionnelle aux déplacements relatifs locaux des particules, qui sont *a priori* proportionnels à la déformation macroscopique. Dans ces conditions, la variation relative du module élastique devrait être uniquement une fonction de la déformation, soit :

$$\frac{G'_\tau - G'_{\tau=0}(\phi)}{G'_{\tau=0}(\phi)} = a(\tau) - 1 = f(\gamma(\tau)). \quad (4.1)$$

Pour vérifier l'équation 4.1, il suffit donc de suivre l'évolution du facteur  $a(\tau) - 1$  en fonction de la déformation du matériau, en faisant varier la force ionique pour une concentration donnée ( $\phi_v = 8.5\%$ ) et en faisant varier la concentration pour une force ionique donnée ( $I = 88 \text{ mM}$ ). Sur la figure 4.19, on peut voir que de manière remar-

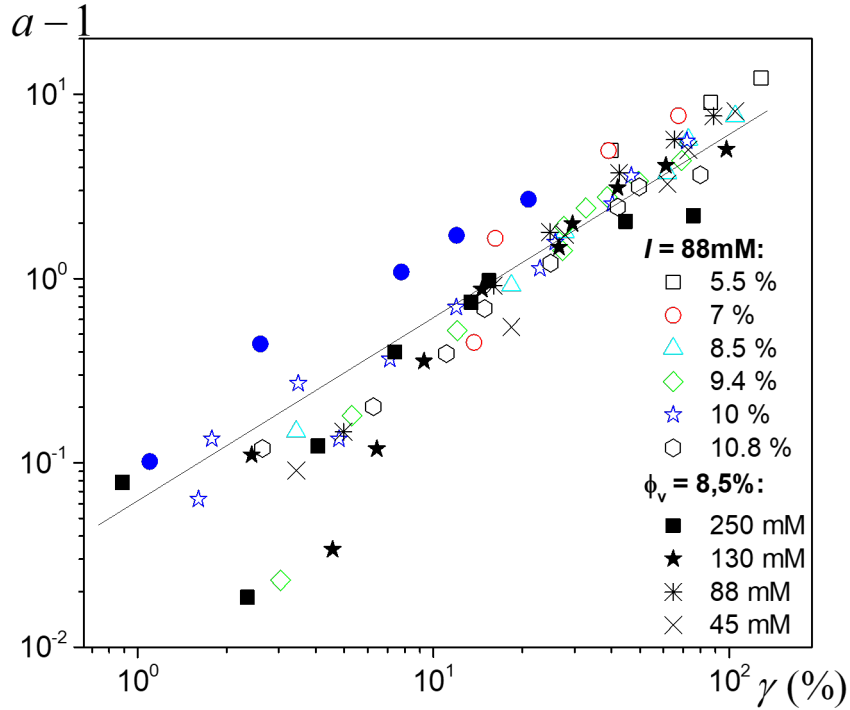


FIGURE 4.19 – Augmentation relative du module élastique ( $a(\tau) - 1$ ) résultant des tests de fluage en fonction de la déformation induite pour différentes suspensions aqueuses de CB. La ligne représente une droite de pente 1. Les cercles bleu pleins correspondent à des mesures similaires, réalisées après des tests de récupération suivant des tests de fluage (voir figure 4.20) sur une suspension de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88 \text{ mM}$ ).

quable toutes les données expérimentales suivent tous une même courbe maîtresse, *i.e.* une droite de pente 1 en représentation logarithmique. Ainsi, peu importe la fraction volumique ou la force ionique, au premier ordre l'augmentation relative du module élastique peut s'écrire :

$$a(\tau) - 1 \approx k\gamma \quad (4.2)$$

où  $k \approx 6$  est indépendant de  $\phi_v$  et de  $I$ . Ceci confirme donc de manière remarquable la cohérence de notre scénario, tandis que la linéarité de la fonction  $f$  avec la déformation, souligne finalement que l'origine physique de l'augmentation du niveau des interactions entre particules est essentiellement d'ordre géométrique.

**Remarque :** Pour des valeurs de déformations très faibles, en deçà typiquement de 10%, les points  $a - 1$  sont assez dispersés autour de la courbe maîtresse, cela s'explique par le fait qu'en dessous de cette déformation les effets de « strain stiffening » sont assez négligeables donc  $a(\tau) \approx 1$  et  $a(\tau) - 1$  est négligeable.

Afin de valider définitivement la relation directe qui existe *a priori* entre l'augmentation du module élastique et les déformations des suspensions aqueuses de CB dans leur régime solide, nous réalisons une expérience nous permettant d'imposer une autre histoire des déformations à une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM). La suspension est précisailée puis laissée au repos pendant 60 s, pour la placer dans un état de référence identique aux tests de superpositions reportés sur la figure 4.19. Ensuite un test de fluage est réalisé pendant une période  $dt$  variable (2 s, 8 s, 30 s, 60 s, 90 s et enfin 180 s). Puis on laisse le matériau récupérer vers une déformation résiduelle, et là on réalise une mesure standard (vrai repos) du module élastique. Ces modules élastiques sont reportés pour chaque niveau de contrainte et pour chaque durée  $dt$  après le fluage sur la figure 4.20.

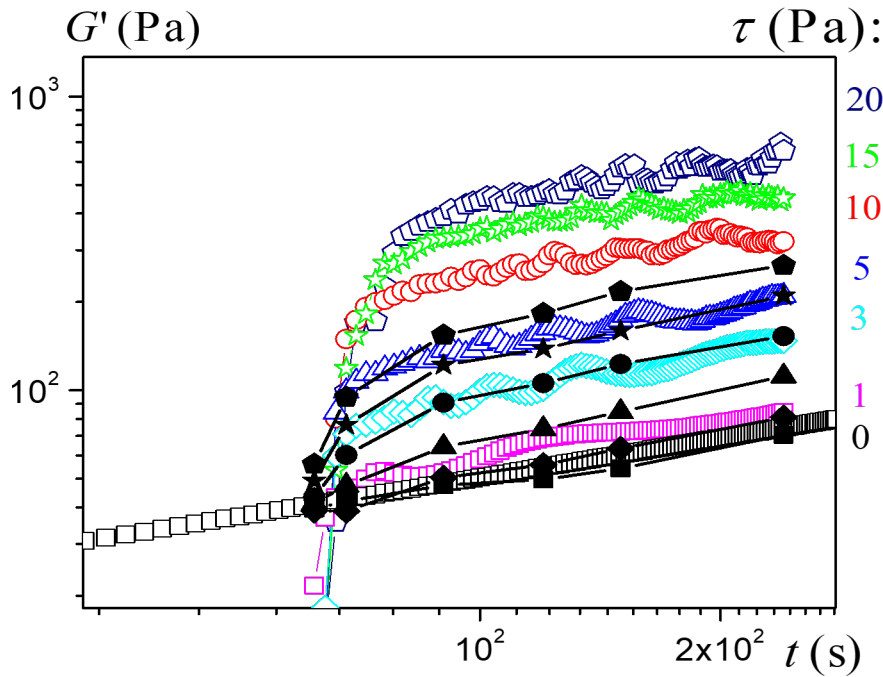


FIGURE 4.20 – « Strain stiffening » d'une suspension aqueuse de CB ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM) pour différentes histoire de déformation. Les symboles ouverts correspondent aux mesures de  $G'$  avec les tests de superposition de la figure 4.13. Les symboles pleins en noirs sont des mesures de  $G'$  après récupération de la contrainte correspondant respectivement aux symboles ouverts.

Étant donné que lors de la récupération, la déformation totale dans le matériau décroît et devient égale à la déformation résiduelle (plastique), on voit donc que les courbes de  $G'$  résultant de cette histoire des déformations bien que d'allure similaire à celles issues des tests de superposition (car même origine physique), prennent cependant des valeurs plus faibles, car les déformations résiduelles à l'origine du strain stiffening sont plus faibles que les déformations totales à l'origine du même phénomène dans les expériences simultanées de superposition. Finalement de même que pour les tests

de superposition, le coefficient  $a - 1$  avec cette histoire de déformation, varient bien de manière linéaire avec les déformations résiduelles correspondantes du matériau, et atteint pendant les récupérations. Ce résultat confirme la dépendance des effets de « strain stiffening » avec la déformation du matériau, et souligne au passage que le phénomène est partiellement réversible quand la déformation du matériau diminue.

## 4.5 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre étudié le régime liquide et solide des suspensions aqueuses de CB. Contrairement aux dispersions de CB dans l'huile, ces suspensions présentent un comportement de fluide à seuil thixotrope « classique », *i.e.* les seuils statiques et les modules élastiques augmentent avec le temps de repos et leur transition solide-liquide est abrupte (discontinuité du gradient de vitesse), rappelant la bifurcation de viscosité lors de la transition liquide-solide des fluides à seuil thixotropes.

En revanche, le régime solide des suspensions de CB présente un effet spectaculaire de « strain stiffening », *i.e.* le module élastique augmente avec la déformation contrairement à ce que l'on peut voir dans la plupart des fluides à seuil simples ou thixotropes, où le module reste quasiment constant dans tout le régime solide. À l'aide des expériences de superposition, on a pu en particulier observer que le module élastique pouvait être multiplié par 10 quand la contrainte s'approche de la contrainte seuil du matériau. Ces effets de « strain stiffening » sont similaires à ceux observés sur certains gels pendant des rampes de balayage en déformation. Toutefois on peut noter des différences significatives entre les gels mous et les suspensions de CB. Les derniers sont des fluides à seuil, *i.e.* possèdent un régime liquide clairement défini dans lequel le matériau se déforme indéfiniment. Cet écoulement favorise le rajeunissement du matériau qui peut être étudié à nouveau dans un état de référence bien défini, et donner à nouveau les mêmes résultats. En revanche dans les gels mous précédents, au delà de la déformation pour laquelle le « strain stiffening » est maximal, le matériau se fracture de manière irréversible. D'autre part le « strain stiffening » des suspensions aqueuses de CB est *a priori* une conséquence des effets purement géométriques, associés à l'évolution des contacts entre particules résultant de la rotation relative des particules entre elles du fait de la déformation locale. En effet, la variation relative du module élastique due au « strain stiffening » est une fonction croissante linéaire de la déformation, indépendamment de la physico-chimie et de l'histoire des déformations. Ce dernier point, sur l'histoire des déformations souligne le caractère réversible du « strain stiffening » dans les suspensions aqueuses de CB, ce qui contraste avec une observation sur un gel mou où le caractère irréversible a été établi [29].

Finalement ces résultats permettent de montrer que le module élastique des suspensions aqueuses de CB peut être ajusté à différentes valeurs, moyennant toutefois une histoire des déformations appropriées.

## Bibliographie

- [1] E N'gouamba, J Goyon, L Tocquer, T Oerther, and P Coussot. Yielding , thixotropy , and strain stiffening of aqueous carbon black suspensions. *Journal of Rheology*, 64 :955, 2020. 97
- [2] Vincent Grenard, Nicolas Taberlet, and Sébastien Manneville. Shear-induced

- structuration of confined carbon black gels : Steady-state features of vorticity-aligned flocs. *Soft Matter*, 7(8) :3920–3928, 2011. 98
- [3] Guillaume Ovarlez, Laurent Tocquer, François Bertrand, and Philippe Coussot. Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions. *Soft Matter*, 9(23) :5540–5549, 2013. 98, 115
- [4] A. Narayanan, D. Wijnperlé, F. Mugele, D. Buchholz, C. Vaalma, X. Dou, S. Passerini, and M. H.G. Duits. Influence of electrochemical cycling on the rheo-impedance of anolytes for Li-based Semi Solid Flow Batteries. *Electrochimica Acta*, 251 :388–395, 2017. 98
- [5] G Ovarlez. Caractérisation rhéologique des fluides à seuil. *Rhéologie*, 20 :28–43, 2011. 99, 105
- [6] Peder Moller, Abdoulaye Fall, Vijayakumar Chikkadi, Didi Derks, and Daniel Bonn. An attempt to categorize yield stress fluid behaviour. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1909) :5139–5155, 2009. 99
- [7] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, 46(3) :573–589, 2002. 101
- [8] Philippe Coussot, Q D Nguyen, H T Huynh, and Daniel Bonn. Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids. *Physical Review Letters*, 88(17), 2002. 101, 116
- [9] P. C.F. Møller, S. Rodts, M. A.J. Michels, and Daniel Bonn. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(4) :1–5, 2008. 101
- [10] G. Ovarlez, S. Rodts, X. Chateau, and Philippe Coussot. Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 48(8) :831–844, 2009. 101
- [11] Daniel Bonn, Morton M. Denn, Ludovic Berthier, Thibaut Divoux, and Sébastien Manneville. Yield stress materials in soft condensed matter. *Reviews of Modern Physics*, 89(3) :1–40, 2017. 101
- [12] P. Coussot, H. Tabuteau, X. Chateau, L. Tocquer, and G. Ovarlez. Aging and solid or liquid behavior in pastes. *Journal of Rheology*, 50(6) :975–994, 2006. 101
- [13] Philippe Coussot. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : applications in industry and environment*. Jhon wiley edition, 2005. 102
- [14] J. S. Raynaud, P. Moucheron, J. C. Baudez, F. Bertrand, J. P. Guilbaud, and P. Coussot. Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *Journal of Rheology*, 46(3) :709–732, 2002. 103
- [15] P Coussot, J S Raynaud, F Bertrand, P Moucheron, J P Guilbaud, H T Huynh, S Jarny, and D Lesueur. Coexistence of Liquid and Solid Phases in Flowing Soft-Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 88(21) :218301, may 2002. 103

- [16] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, and C. Brumaud. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(1) :148–157, 2012. 105, 106
- [17] Diogo E V Andrade and Philippe Coussot. Brittle solid collapse to simple liquid for a waxy suspension. *Soft Matter*, 15(43) :8766–8777, 2019. 105
- [18] Marine Fourmentin, Guillaume Ovarlez, Paméla Faure, Ulrike Peter, Didier Lesueur, Daniel Daviller, and Philippe Coussot. Rheology of lime paste—a comparison with cement paste. *Rheologica Acta*, 54(7) :647–656, 2015. 106
- [19] Francesco Bonacci, Xavier Chateau, Eric M Furst, Jennifer Fusier, Julie Goyon, and Anaël Lemaître. Contact and macroscopic ageing in colloidal suspensions. *Nature Materials*, 2020. 106, 107, 116
- [20] V Trappe, V Prasad, Luca Cipelletti, P N Segre, and D A Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 411(June) :0–3, 2001. 106
- [21] H. A. Barnes. Thixotropy - a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70 :1–33, 1997. 107
- [22] L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. Pashkovski, and M. Johansson. Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter. *Faraday Discussion*, 123 :237–251, 2003.
- [23] Mehdi Bouzid, Jader Colombo, Lucas Vieira Barbosa, and Emanuela Del Gado. Elastically driven intermittent microscopic dynamics in soft solids. *Nature Communications*, 8(May) :15846, 2017. 107
- [24] Caroline Derec, Guylaine Ducouret, Armand Ajdari, and François Lequeux. Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles. *Physical Review E*, 67(6) :61403, jun 2003. 108
- [25] Maarten Jaspers, Matthew Dennison, Mathijs F.J. Mabesoone, Frederick C. MacKintosh, Alan E. Rowan, and Paul H.J. Kouwer. Ultra-responsive soft matter from strain-stiffening hydrogels. *Nature Communications*, 5 :1–8, 2014. 109
- [26] Kia Bertula, Lahja Martikainen, Pauliina Munne, Sami Hietala, Juha Klefström, Olli Ikkala, and Nonappa. Strain-Stiffening of Agarose Gels. *ACS Macro Letters*, 8 :670–675, 2019.
- [27] T. Gisler, R. C. Ball, and D. A. Weitz. Strain hardening of fractal colloidal gels. *Physical Review Letters*, 82(5) :1064–1067, 1999. 114
- [28] Matthieu Pouzot, Taco Nicolai, Lazhar Benyahia, and Dominique Durand. Strain hardening and fracture of heat-set fractal globular protein gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(2) :376–383, 2006. 109, 116
- [29] Guilherme de Oliveira Reis, Thomas Gibaud, Brice Saint-Michel, Sébastien Manneville, Mathieu Leocmach, Laurent Vaysse, Frédéric Bonfils, Christian Sanchez, and Paul Menut. Irreversible hardening of a colloidal gel under shear : The smart response of natural rubber latex gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 539 :287–296, 2019. 114, 116, 121

- [30] Guillaume Ovarlez and Xavier Chateau. Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(6) :1–14, 2008. 114, 116
- [31] Ahmed Helal, Thibaut Divoux, and Gareth H. McKinley. Simultaneous Rheoelectric Measurements of Strongly Conductive Complex Fluids. *Physical Review Applied*, 6(6) :1–19, 2016. 115, 118
- [32] Jennifer Fusier, Julie Goyon, Xavier Chateau, and Fabrice Toussaint. Rheology signature of flocculated silica suspensions. *Journal of Rheology*, 62(3) :753–771, 2018. 116
- [33] E. N’gouamba, J. Goyon, and P. Coussot. Elastoplastic behavior of yield stress fluids. *Physical Review Fluids*, 4(12) :123301, 2019. 116
- [34] Jader Colombo and Emanuela Del Gado. Stress localization, stiffening, and yielding in a model colloidal gel. *Journal of Rheology*, 58(5) :1089–1116, 2014. 116, 118
- [35] Mehdi Bouzid and Emanuela Del Gado. Network Topology in Soft Gels : Hardening and Softening Materials. *Langmuir*, 34(3) :773–781, 2018. 116



# Chapitre 5

## Dispersion de billes de verre dans les suspensions de CB et apport des travaux de thèse à l'ANR VSL

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'impact des billes de verre sur la rhéologie des suspensions aqueuses de CB. L'idée ici est de mimer le comportement du mélange des suspensions de CB avec des grains de vanadium qui sont utilisés comme électrolyte dans les batteries à flux de circulation redox. Ensuite les différents résultats sur les suspensions de CB du chapitre 4 sont récapitulés dans l'optique d'explicitier leurs éventuels impacts sur les batteries. Ce chapitre se veut donc assez applicatif, en essayant de faire le pont entre les résultats plus fondamentaux obtenus dans les chapitres précédents et le projet plus général de l'ANR sur les batteries à flux de circulation redox de vanadium. Les expériences de rhéométrie, utilisant simultanément deux rhéomètres ont été réalisées en collaboration avec Laurent Tocquer ITA à l'Université Gustave Eiffel au sein du laboratoire Navier.

### Sommaire

---

|            |                                                                                                                 |            |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Impact des billes de verre dans les suspensions de CB . . . . .</b>                                          | <b>126</b> |
| 5.1.1      | Choix des billes de verre . . . . .                                                                             | 126        |
| 5.1.2      | Deux grades de CB : KB600 et VXC72 R . . . . .                                                                  | 127        |
| 5.1.3      | Rhéométrie des grains dans un fluide à seuil : effet perturbateurs et solutions . . . . .                       | 128        |
| 5.1.4      | Résultats . . . . .                                                                                             | 130        |
| 5.1.4.1    | Impact des billes de verre sur l'élasticité des suspensions de KB600 . . . . .                                  | 130        |
| 5.1.4.2    | Impact des billes de verre sur le seuil de contrainte des suspensions de KB600 . . . . .                        | 132        |
| 5.1.4.3    | Impact de la taille des billes de verre sur les suspensions de KB600 . . . . .                                  | 133        |
| 5.1.4.4    | Impact du fluide suspendant de CB : KB600 VS VXC72 R . . . . .                                                  | 134        |
| 5.1.4.5    | Discussion et conclusion . . . . .                                                                              | 135        |
| <b>5.2</b> | <b>Implication des résultats sur le CB pour les batteries à flux de circulation redox de vanadium . . . . .</b> | <b>137</b> |

---

## 5.1 Impact des billes de verre dans les suspensions de CB

### 5.1.1 Choix des billes de verre

Les systèmes d'électrolytes réels utilisés par nos partenaires de l'ANR consistent en un mélange de suspensions aqueuses de CB avec des cristaux de sels de vanadium (jusqu'à 30 % en masse) et des sels dissous ( $V^{II}$ ,  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$  et  $V^V$ )<sup>1</sup> à forte concentration ( $\approx 1.8$  g/mol). L'une des espèces d'intérêt le  $VO_2^+$  (vanadium (V)), n'est présent que pour des pH très acides, *i.e.*  $pH \approx 2$  (Figure 5.1), d'où la nécessité de travailler en présence d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). D'autre part, au cours des cycles électrochimiques

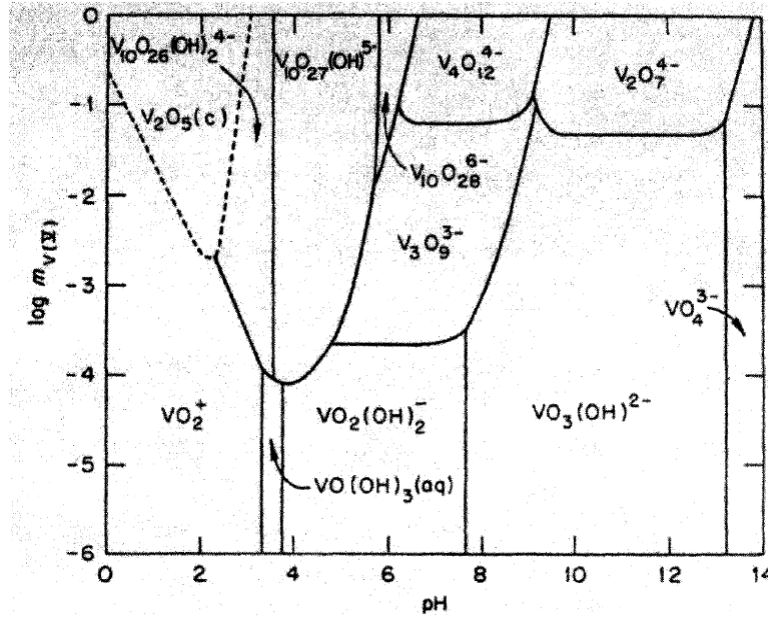


FIGURE 5.1 – Distribution des espèces de  $V^V$  en fonction du pH à 25 °C [1].

il y'a dissolution et recristallisation des différents sels de vanadium, cela signifie que la taille et la morphologie des particules en solution évoluent constamment de même que la nature et la concentration des sels présents en solution. Le système réel est donc complexe et implique de travailler dans des conditions extrêmes, difficilement contrôlables en rhéométrie. Dans ces conditions nous avons remplacé le système réel, par un système modèle dont les paramètres sont mieux contrôlés et permettraient de reproduire relativement bien les caractéristiques essentielles du système réel. Ainsi, les ions dissous de vanadium, ont été remplacés par des ions ( $Ca^{2+}$  et  $Cl^-$ ) issus d'un sel standard  $CaCl_2$  pour prendre en compte l'impact des interactions électrostatiques. Les cristaux de vanadium utilisés par nos partenaires de l'ANR VSL possèdent les propriétés suivantes : densité  $\rho \approx 3.4 - 6$  g/cm<sup>3</sup>, taille  $l \approx 100 - 1000$   $\mu m$ , et les concentrations massiques en cristaux utilisées vont jusqu'à 30%. Nous avons donc choisi de travailler avec des billes de verre, car elles ont une densité assez élevée  $\rho \approx 2.5$  g/cm<sup>3</sup>, plus proches de celle des cristaux de vanadium même si lors des expériences de rhéologie l'impact de la densité se limite essentiellement aux effets de sédimentation. Nous avons travaillé principalement avec deux gammes de taille (75-90  $\mu m$  et 150-250  $\mu m$ ).

1.  $V^N$  représente les différents ions dissous de vanadium en solution et  $n$  leur degré d'oxydation.

### 5.1.2 Deux grades de CB : KB600 et VXC72 R

Dans le chapitre 2, nous avons mentionné l'existence de plusieurs grades de CB et le fait que dans ce manuscrit de thèse on s'intéresserait principalement au VXC72 R et au KB600. En outre, nous indiquions qu'en l'absence de toute autre précision lorsque nous parlons de CB, on se référerait implicitement au VXC72 R. Ainsi dans le chapitre 4, nous avons travaillé uniquement avec ce dernier. Dans le présent chapitre en revanche nous avons aussi utilisé le KB600. Plusieurs raisons expliquent ou justifient cet ajout. Avant tout il importe de souligner que les deux grades de CB testés, présentent des comportements similaires, *i.e.* le KB600 comme le VXC72 R présente un seuil apparent pour une concentration en particules suffisamment importante (Figure 5.2a), des phénomènes de vieillissement au repos dans le régime solide (Figure 5.2b) et une rigidification sous déformation dans le régime solide (voir la figure C.1 en annexe). Cependant les particules de KB600 sont considérées comme *a priori* plus conductrices

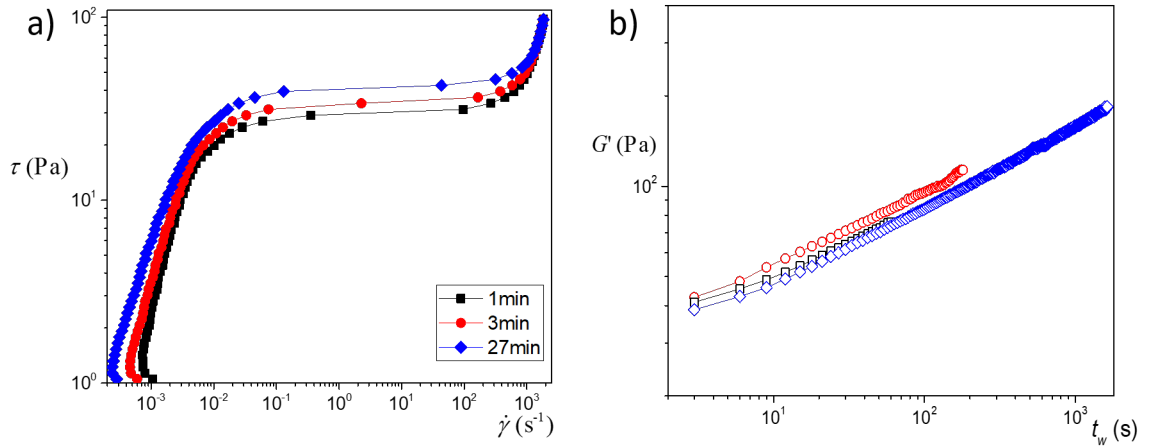


FIGURE 5.2 – a) Rampe en contrainte après différents temps de repos sur une suspension de KB600 ( $\phi_v = 4.4\%$  et  $I = 88$  mM). b) Mesure du module élastique pendant les temps de repos précédant les rampes de a).

que celles de VXC72 R et présentent une grande surface spécifique (1200 contre 250  $g/m^2$ ), ce qui favoriserait les interactions de surface. Pour ces raisons les partenaires du projet ont rapidement débuté leurs expériences avec ce grade. Il était important donc que nous l'utilisions pour être plus en phase avec nos partenaires.

De notre côté cependant, nous avons remarqué que si les suspensions aqueuses de KB600 ont une bonne reproductibilité, *i.e.* la même expérience réalisée sur le même matériau donne le même résultat (sur la figure 5.2b les mesures de  $G'$  au repos sont quasiment identiques sur la même période de temps pour le même échantillon), il n'en est pas de même pour la répétabilité, *i.e.* deux échantillons préparés exactement dans les mêmes conditions et soumis à des tests identiques vont présenter des résultats assez différents (Figure 5.3). Cela malgré le protocole de préparation que nous avons mis en place pour les suspensions de CB et qui marchent très bien pour le VXC72 R. On note toutefois que la cinétique d'évolution du  $G'$  reste globalement identique dans les différents tests malgré le manque de répétabilité du niveau des valeurs de  $G'$  mesurées. Pour une étude complète soignée des particules de CB en milieu aqueux nous avons donc préféré travailler uniquement avec le grade VXC72 R dans le chapitre 4. En revanche dans cette section plutôt applicative cela est moins crucial, et nous verrons

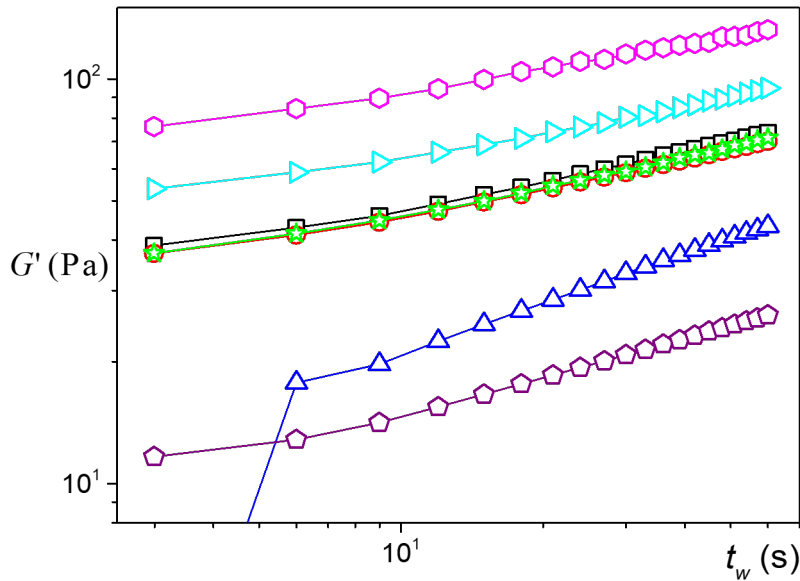


FIGURE 5.3 – Différentes mesures du module élastique réalisées sur plusieurs échantillons (correspondant aux différentes couleurs) de KB600 ( $\phi_v = 4.4\%$  et  $I = 88$  mM) dans les mêmes conditions.

que le problème de la répétabilité peut être contourné en utilisant un protocole de mesure judicieux de l'impact des billes sur les suspensions développé par Ovarlez et ses collaborateurs [2].

### 5.1.3 Rhéométrie des grains dans un fluide à seuil : effet perturbateurs et solutions

Lorsqu'on envisage de faire de la rhéométrie sur des suspensions de grains (particules non browniennes), plusieurs effets perturbateurs peuvent se produire et les protocoles de mesure classiques utilisés pour des fluides à seuil standard peuvent très vite ne plus suffire. Nous avons relevé dans notre cas trois verrous principaux :

- Un des problèmes majeurs, dans ce type de suspension est celui de l'hétérogénéité que peut engendrer un écoulement dans une suspension de particules non browniennes. Il a été observé par exemple, qu'en présence d'un gradient de vitesse dans une cellule de rhéométrie les particules rigides non browniennes migraient des zones de fort gradient de cisaillement vers des zones de faible gradient de cisaillement [3][4]. Dans la cellule de Couette que nous utiliserons ici, cela reviendrait à une migration des particules du cylindre interne vers le cylindre externe. Cette migration peut être vue comme un phénomène diffusif des particules rigides en raison de l'hétérogénéité du gradient de vitesse. Dans de telles conditions il est difficile, voire impossible d'envisager un précisaillement au rhéomètre des suspensions. En effet le précisaillement au rhéomètre induit un écoulement anisotrope et rendrait le matériau hétérogène en favorisant les effets de migration sous cisaillement. De plus, un tel précisaillement peut induire également dans ce genre de matériau une sédimentation des particules [5], qui ajouterait une hétérogénéité dans la direction verticale.
- En l'absence de précisaillement au rhéomètre, on se retrouve confronté à un autre problème, qui est celui de l'absence de définition d'un état de référence à partir

duquel on pourrait comparer nos différentes mesures. En effet, rappelons que les suspensions sont un mélange de bille de verre et de fluides à seuil thixotropes de KB600 et VXC72 R, qui nécessitent un protocole de rajeunissement au moyen d'un précisaillement [6].

- Le troisième verrou est lié à un de nos fluides suspendants, les suspensions de KB600 dont la préparation n'est *a priori* pas parfaitement répétable. Dans ces conditions il paraît difficile de comparer deux expériences entre elles. En fait nous ne pouvons pas envisager de préparer un gros volume d'échantillon et de le réutiliser pendant plusieurs jours pour différents tests car le matériau évolue. Nous préparons donc un volume d'échantillon donné et nous l'utilisons dans la journée.

Pour lever ces verrous, en s'inspirant des travaux de Ovarlez et al. [2] nous proposons deux approches principales. En premier lieu, le précisaillement anisotrope au rhéomètre est remplacé par un précisaillement manuel aléatoire (isotrope), qui permet de définir un état de référence initial du matériau tout en le gardant homogène. En second lieu, l'impact des billes sur la suspension sera étudié au moyen des grandeurs adimensionnées :  $\tau_c(\phi)/\tau_c(0)$  et  $G'(\phi)/G'(0)$ , représentant respectivement le ratio de la contrainte seuil du mélange de billes et du fluide suspendant (KB600 ou VXC72 R) par la contrainte seuil du fluide suspendant, et de même pour la seconde expression mais sur le module élastique cette fois-ci. Pour cela on travaille simultanément avec deux rhéomètres. À partir d'une solution de CB issue d'une même préparation, dans un rhéomètre on réalise des mesures uniquement sur le fluide suspendant de CB, tandis que dans l'autre on réalise les mêmes mesures sur le même fluide suspendant de CB mais avec cette fois-ci en plus des billes de verre. Les deux expérimentateurs opérant chacun sur un rhéomètre, s'attachent à reproduire exactement la même histoire mécanique et aux mêmes instants sur les deux matériaux. Un schéma synthétique de la procédure et des tests réalisés est présenté sur la figure 5.4 :

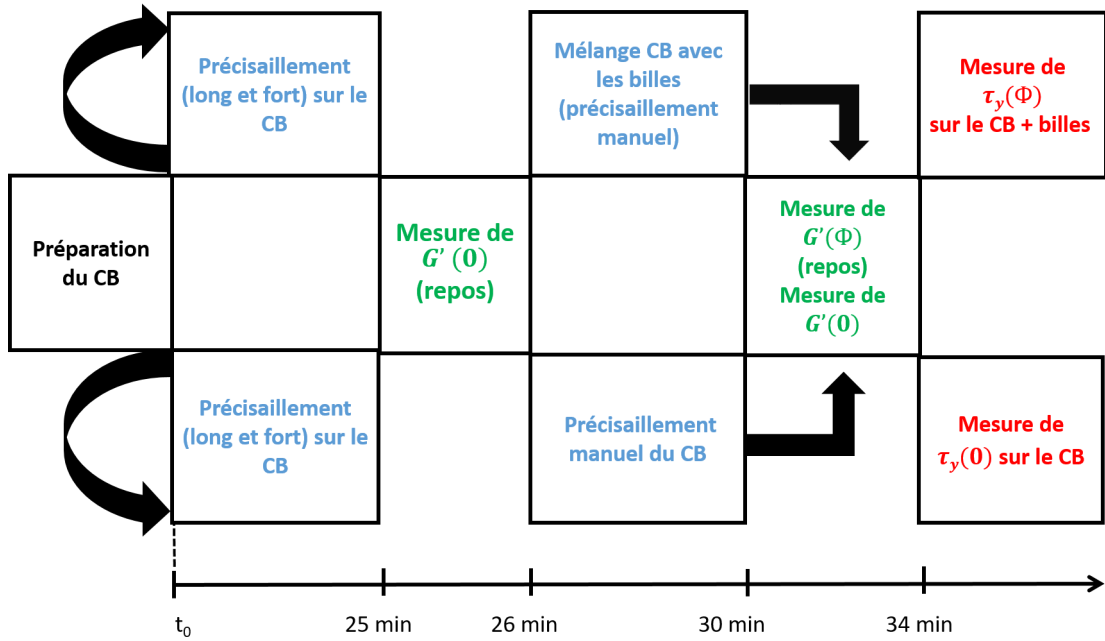


FIGURE 5.4 – Schéma de la procédure mise en place pour l'étude de l'évolution des grandeurs réduites  $\tau_c(\phi)/\tau_c(0)$  et  $G'(\phi)/G'(0)$  dans des suspensions de CB + bille de verre, adapté de [2].

### 5.1.4 Résultats

Dans cette partie nous présentons quelques résultats de l'impact de l'ajout des billes de verre sur les propriétés élastiques des suspensions d'abord, et sur les propriétés de mise en écoulement (le seuil de contrainte) ensuite. Nous avons pour cela procédé comme suit : on travaille avec un fluide suspensé donné le KB600 ( $\phi_v = 4.4\%$  et  $I = 88$  mM), en faisant tout d'abord varier la concentration volumique en bille puis la taille des billes, et finalement on change le fluide suspensé le VXC72 R ( $\phi_v = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM). Nous avons utilisé la géométrie Couette dont les caractéristiques sont décrites au chapitre 2. Pour des billes de verre supérieur à 100 micron, nous avons alors utilisé une cuve de rayon plus grand ( $R = 17.5$  mm), afin d'augmenter la taille de l'entrefer ( $e = 4.5$  mm) pour que l'épaisseur de matériau soit suffisamment importante pour que celui-ci puisse être considéré comme un milieu continu. On admet généralement qu'une telle condition est vérifiée en rhéométrie, lorsque la taille de l'entrefer est au moins 10 fois plus grande que la taille des particules de la suspension [7].

#### 5.1.4.1 Impact des billes de verre sur l'élasticité des suspensions de KB600

Nous avons observé l'impact de la fraction volumique en billes de verre de tailles 75-90  $\mu\text{m}$  sur le module élastique des suspensions de KB600. Sur la figure 5.5 est représentée  $G'(\phi)$  pour  $\phi$  valant 10%, 20% et 25% et  $G'$  en l'absence de bille de verre pour l'échantillon correspondant. L'ajout des particules induit une augmentation du module

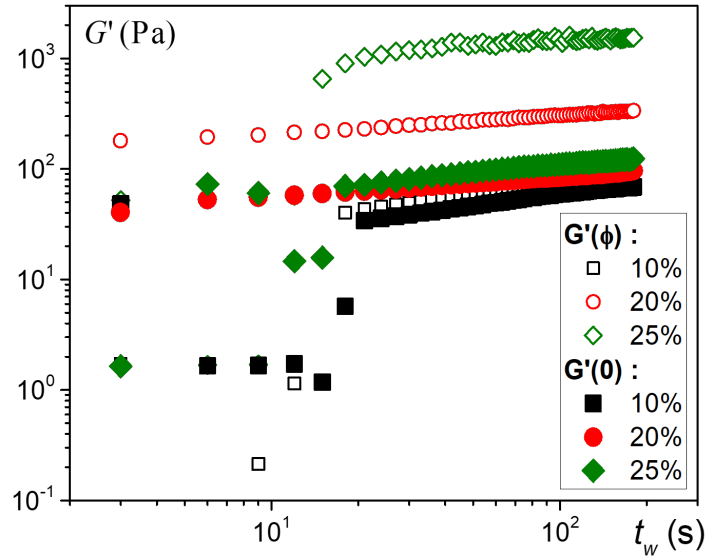


FIGURE 5.5 – Mesure du module élastique au repos des suspensions de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu\text{m}$ ) pour différentes fractions volumiques (symboles ouverts). Les mesures du module élastique uniquement sur le fluide suspensé correspondant au mélange avec bille, est réalisé sur un second rhéomètre en simultané (symboles pleins).

élastique. Les suspensions de KB600 + billes de verre présentent également des propriétés de vieillissement, avec une cinétique *a priori* similaire à celle du fluide suspensé. Nous avons tracé  $G'(\phi)/G'(0)$ , pour les différentes fractions volumiques sur un même graphe (Figure 5.6), ce qui nous donne une vision plus globale. On note au passage, qu'au delà de 25%, nous n'avons pas été capable d'incorporer plus de particules. Nous reviendrons sur ce point plus loin. On remarque clairement une évolution de la valeur du module élastique avec la fraction volumique. Pour les faibles valeurs de  $\phi$  (5 et 10%),

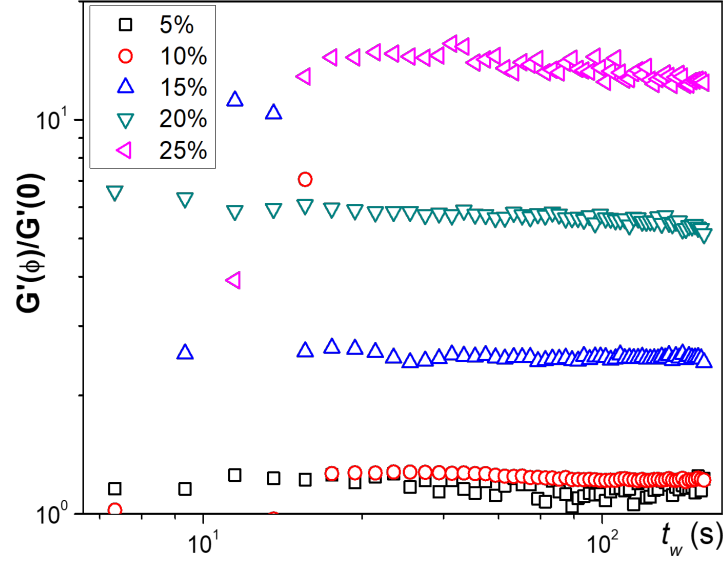


FIGURE 5.6 – Module élastique réduit des suspensions de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu\text{m}$ ).

le module élastique augmente relativement peu puisque le ratio  $G'(\phi)/G'(0) \approx 1$ , tandis que pour les valeurs de  $\phi$  au dessus on atteint jusqu'à 10 fois le module élastique de la suspension de KB600. Enfin, une observation assez intéressante est que le ratio  $G'(\phi)/G'(0)$  ne présente quasiment pas d'évolution temporelle. On peut écrire que  $G'(\phi, t) = G'(0, t) \cdot g(\phi)$ , l'action de l'ajout des particules de verre sur les suspensions de KB600 est donc purement mécanique et ne modifie pas leurs propriétés thixotropes. Ce résultat avait déjà été observé par Mahaut et al. [8] en ajoutant des billes de verre ou de polystyrène dans des suspensions thixotropes de bentonite. De plus, en réalisant plusieurs séries de mesure de l'impact des particules rigides sur des fluides à seuils modèles (carbopol, émulsion et bentonite), ils ont montré que peu importe la nature du fluide suspendant et la taille des particules rigides leurs résultats (le tracé du ratio  $G'(\phi)/G'(0)$  en fonction de  $\phi$ ) suivent une même courbe maitresse [8]. Cette courbe maitresse, est parfaitement décrite à l'aide d'une loi de type Krieger-Dougherty (équation 5.1), résultant d'une analogie entre les propriétés de viscosité linéaire des suspensions de particules rigides dans un fluide newtonien et les propriétés d'élasticité linéaire des suspensions de particules rigides dans un fluide à seuil

$$\frac{G'(\phi)}{G'(0)} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{2.5\phi_m}} \quad (5.1)$$

où  $\phi_m$  représente l'unique paramètre, qui est ajusté en fonction des données expérimentales. Nous avons donc comparé sur un même graphe (Figure 5.7), nos résultats avec ceux expérimentaux de Mahaut et al. [8]. Il en ressort de manière assez surprenante que le mélange des suspensions de KB600 avec des billes de verre diverge beaucoup plus tôt, autour de 25% quand Mahaut et al. [8] observe que le mélange diverge pour une concentration double, autour de 56%.



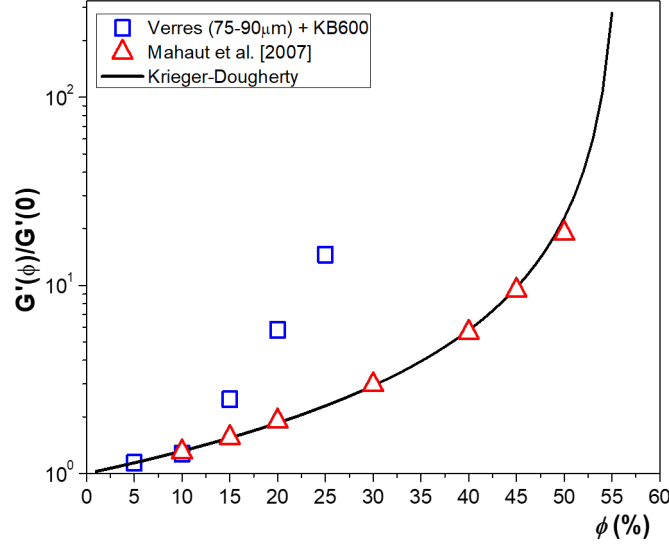


FIGURE 5.7 – Module élastique réduit en fonction de la fraction volumique en bille de verre du mélange de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu$ m). Les résultats des expériences de Mahaut et al. [8] sont données pour comparaison. Le modèle de Krieger-Dougherty décrit parfaitement les résultats expérimentaux de [8].

#### 5.1.4.2 Impact des billes de verre sur le seuil de contrainte des suspensions de KB600

Au moyen de rampes de contraintes (la figure C.2 en annexe illustre ces mesures), nous avons mesuré après un repos l'impact des billes de verre sur le seuil de contrainte (Figure 5.8). De même que le module élastique, le seuil de contrainte augmente avec la fraction volumique en billes de verre. Seulement, l'augmentation de la contrainte seuil reste beaucoup plus modérée quand on tend vers la concentration maximale en billes de verre (jusqu'à 4 fois la contrainte seuil du fluide suspendant contre un facteur 10 pour le module élastique). Nous avons également comparé nos résultats avec les résultats expérimentaux de Mahaut et al [8]. Comme pour les modules élastiques, les contraintes seuils pour les différents fluides à seuil testés en présence des billes de verre suivent toutes une courbe maitresse. Cependant, contrairement au module élastique qui est une propriété linéaire, la contrainte seuil elle est non linéaire elle n'est donc pas décrite simplement à partir d'une expression de type Krieger-Dougherty décrivant les propriétés de la viscosité linéaire des suspensions de particules dans un fluide newtonien. En revanche au moyen d'une approche micromécanique d'homogénéisation Chateau et al. [9] ont proposé un modèle qui décrit parfaitement les résultats expérimentaux de Mahaut et al [8]. Là encore, les résultats que nous obtenons pour le mélange des suspensions de KB600 avec les billes de verre diffèrent significativement, puisqu'on note une divergence beaucoup plus rapide à 25%, comme pour le module élastique.

$$\frac{\tau_c(\phi)}{\tau_c(0)} = \sqrt{(1 - \phi) \frac{G'(\phi)}{G'(0)}}. \quad (5.2)$$



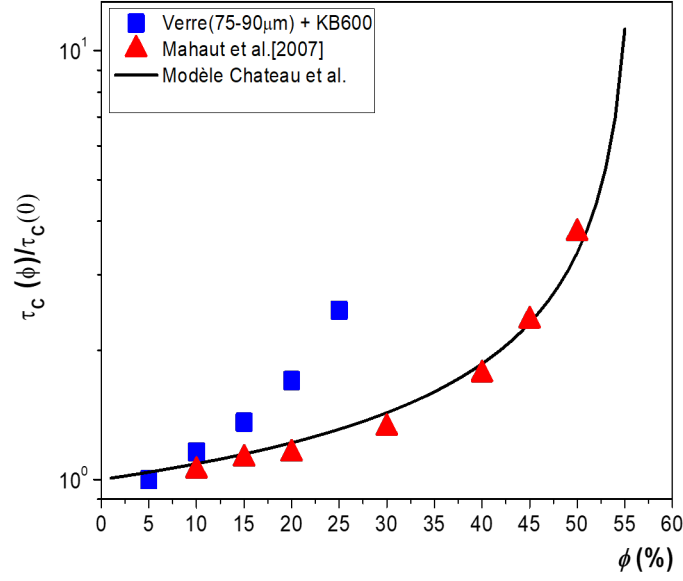


FIGURE 5.8 – Contrainte seuil réduite en fonction de la fraction volumique en bille de verre du mélange de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu\text{m}$ ). Les résultats des expériences de Mahaut et al. [8] sont données pour comparaison. Le modèle d'homogénéisation de Chateau et al.[9] décrit parfaitement les résultats expérimentaux de [8].

#### 5.1.4.3 Impact de la taille des billes de verre sur les suspensions de KB600

Nous avons également fait varier la taille des billes de verre en passant de 75-90  $\mu\text{m}$  à 150-250  $\mu\text{m}$ . De même, la concentration maximale reste inchangée soit  $\phi_{max} \approx 25\%$ .

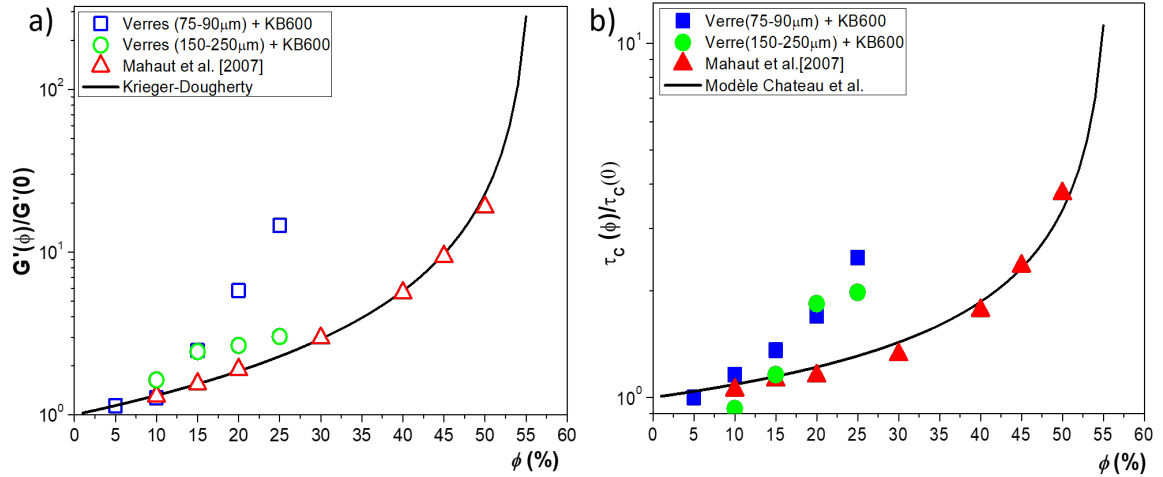


FIGURE 5.9 – a) Module élastique réduit en fonction de la fraction volumique en billes de verre du mélange de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu\text{m}$  et 150-250  $\mu\text{m}$ ). Les résultats des expériences de Mahaut et al. [8] sont données pour comparaison. Le modèle de Krieger-Dougherty décrit parfaitement les résultats expérimentaux de [8]. b) Contrainte seuil réduite en fonction de la fraction volumique en bille de verre du mélange de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu\text{m}$  et 150-250  $\mu\text{m}$ ). Les résultats des expériences de Mahaut et al. [8] sont données pour comparaison. Le modèle d'homogénéisation de Chateau et al.[9] décrit parfaitement les résultats expérimentaux de [8].

En revanche l'allure décrite par les courbes de la contrainte seuil et du module élastique réduits en fonction de la fraction volumique, sont différentes de celles observées pour

les billes de taille inférieures et de celles obtenues lors des expériences de Mahaut et al. [8]. Ces résultats contrastent *a priori* donc avec ceux de Mahaut et al. [8] qui prédisent une indépendance des résultats à la taille des particules.

#### 5.1.4.4 Impact du fluide suspendant de CB : KB600 VS VXC72 R

Nous avons finalement regardé l'impact des billes de verre sur des suspensions de VXC72 R et comparé aux résultats obtenus sur le KB600. Un des principaux points, est qu'avec les suspensions de VXC72 R nous avons été capable d'atteindre un fraction volumique plus grande soit 40% contrairement au KB600. Et donc un peu plus proche de celles des résultats expérimentaux de Mahaut et al [8]. Cependant les valeurs des ratios

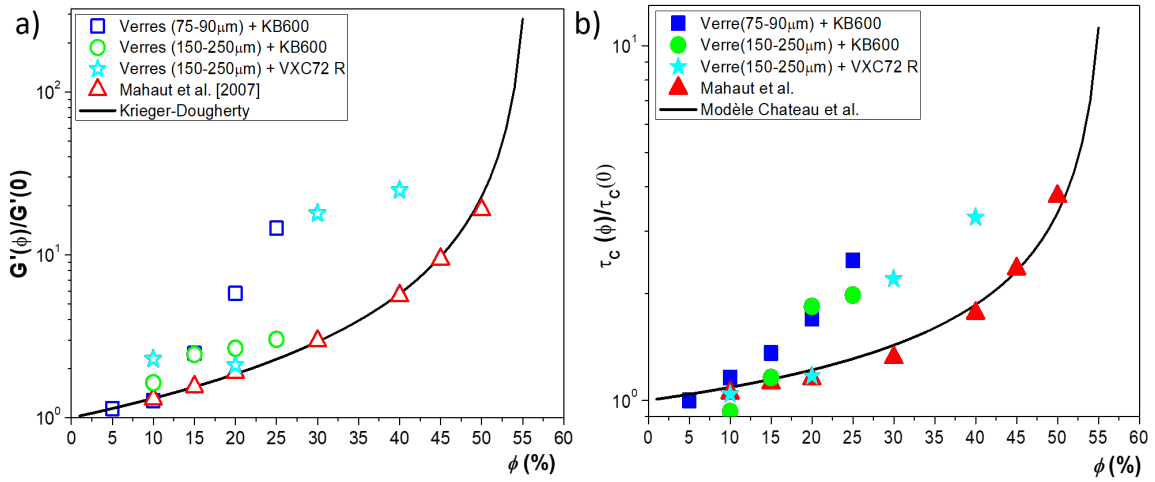


FIGURE 5.10 – a) Module élastique réduit en fonction de la fraction volumique en bille de verre du mélange de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu$ m et 150-250  $\mu$ m) et VXC72 R + billes de verre (150-250  $\mu$ m). Les résultats des expériences de Mahaut et al. [8] sont données pour comparaison. Le modèle de Krieger-Dougherty décrit parfaitement les résultats expérimentaux de [8]. b) Contrainte seuil réduite en fonction de la fraction volumique en bille de verre du mélange de KB600 + billes de verre (75-90  $\mu$ m et 150-250  $\mu$ m) et VXC72 R + billes de verre (150-250  $\mu$ m). Les résultats des expériences de Mahaut et al. [8] sont données pour comparaison. Le modèle d'homogénéisation de Chateau et al.[9] décrit parfaitement les résultats expérimentaux de [8].

des modules élastiques et des seuils de contraintes sont beaucoup plus grandes quand on tend vers la fraction volumique maximale qu'avec les données expérimentales de Mahaut et al. [8], et les résultats ne semblent pas décrire là encore une tendance nette. La nature du fluide suspendant, *i.e.* le grade de CB a *a priori* un impact sur le mélange avec les billes. S'il est vrai que les suspensions de KB600 n'ont pas la même fraction volumique que celle de VXC72 R, et que cela pourrait éventuellement jouer un rôle sur la fraction maximale en billes incorporées. Il est intéressant de remarquer qu'étant donné la faible fraction volumique du KB600 (4.4% contre 8.5% pour le VXC72 R), on s'attendrait éventuellement à une fraction en grains maximale plus importante dans le KB600. Par ailleurs, dans les expériences de Mahaut et al. [8] on a une indépendance des résultats vis à vis de la nature des suspensions modèles mais aussi en variant des paramètres tels que la concentration du fluide à seuil modèle.

**Remarque :** On peut néanmoins faire observer que le modèle de Chateau, appliqué

directement à partir des mesures expérimentales des propriétés élastiques( $G'$ ) des suspensions de CB avec billes de verre, donnent des valeurs de seuil de contraintes présentant un accord assez raisonnable comparées à celles mesurées expérimentalement (figure 5.11), si l'on fait abstraction du caractère bruité des mesures, étant donné que les mesures expérimentales de  $G'$  elles-mêmes le sont déjà.

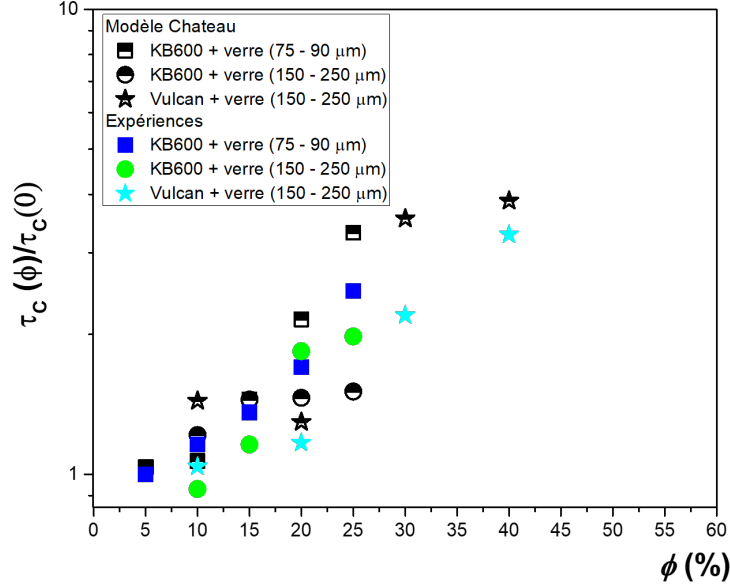


FIGURE 5.11 – Tracé des seuils de contraintes calculés en utilisant le modèle de Chateau à partir des mesures de module de  $G'$  mesurés expérimentalement (symboles en noir et blanc) et les seuils de contrainte mesurés directement au rhéomètre après l'ajout des billes (symboles en couleur).

#### 5.1.4.5 Discussion et conclusion

La comparaison de nos résultats avec ceux de Mahaut et al.[8] a fait ressortir une divergence précoce du seuil de contrainte et du module élastique avec la fraction volumique de billes de verre dans le KB600 ( $\phi_{max} = 25\%$ ) et le VXC72 R ( $\phi_{max} = 40\%$ ). De plus on a une rapide augmentation des valeurs de seuil de contrainte avec la fraction volumique comparativement à ceux atteint par Mahaut pour des valeurs de concentration bien plus élevées.

Si on considère la rapide augmentation de la contrainte seuil avec la fraction volumique en bille (le dernier point précédent), ce résultat est en fait similaire à ceux observés par Ducloué [10] sur des dispersions de billes dans des pâtes de métakaolin pour différentes nature de billes et différentes géométries. Elle avait alors invoqué de probables effets de la contrainte normale (ou pression de confinement) sur le seuil de contrainte du fluide suspendant, pour expliquer l'augmentation plus rapide du seuil de contrainte avec l'ajout de billes. Elle fait par ailleurs remarquer, que l'approche théorique d'homogénéisation de Chateau et al. [9], s'inscrit dans le cadre d'un matériau dont la contrainte seuil ne dépend pas de la pression de confinement et que les matériaux utilisés par Mahaut et al.[8] dans leurs démarches de validation expérimentale vérifient bien cette condition, comme l'atteste l'établissement d'un critère de contrainte en 3D sur ces matériaux [11]. Nous n'avons pour notre part pas vérifié directement les effets de la contrainte normale sur le seuil de contrainte des suspensions de CB, mais des

études sur les dispersions de CB dans de l'huile par exemple montre que les contraintes normales peuvent avoir *a priori* un impact sur ces suspensions pouvant induire des instabilités dans des configurations confinées par exemple [12]. Il est donc possible, que comme les pâtes de métakaolin les suspensions de CB soit dépendant de la pression de confinement, induisant une transmission des efforts entre les particules et la pâte résultant en une augmentation rapide du seuil de contrainte [10].

La divergence précoce du seuil de contrainte et du module élastique dans le mélange des billes de verre avec les suspensions de CB est aussi un résultat assez intrigant. En effet il n'y a aucune raison d'imaginer que les billes de verre puissent participer aux interactions colloïdales avec les particules de CB (voir l'action purement mécanique des billes sur la suspensions de CB déduite de la figure 5.6) et qu'elles puissent finalement percoler à une concentration différente de la concentration maximale de 50% comme dans le cas de Mahaut et al.[8]. Les phénomènes potentiellement plausibles nous semblent donc lier à un couplage à la nature granulaire des particules de CB.

On peut faire remarquer que la concentration maximale dépend du type de suspension de CB. Avec le KB600 on est à 25% sachant que la concentration en KB600 est de  $\approx 4.4\%$ , tandis que avec le VXC72 R on est à 40% sachant que la concentration est de  $\approx 8.5\%$ . Ceci paraît maintenant encore plus étonnant, puisque que la fraction volumique en KB600 est beaucoup plus basse que celle de VXC72 R. Il convient cependant de noter que les deux grades de CB ne saturent pas (dans le sens de la concentration maximale en poudre de CB que nous avons été capable d'incorporer dans de l'eau) aux mêmes concentrations : avec le KB600 on arrive plus à mélanger de manière homogène jusqu'à 6% tandis que avec le VXC72 R c'est un peu plus loin autour de 11%. Dans ces conditions on voit que dans le cas du KB600 on est plus près de la saturation que dans le cas du VXC72 R, et on peut s'attendre naturellement à avoir plus de mal à ajouter une quantité solide dans le cas du KB600 que celui du VXC72 R. Cependant dans les deux cas (KB600 ou VXC72 R) on peut voir que nous ne sommes pas trop loin de la saturation et que les particules doivent probablement frotter les unes contre les autres.

D'autre part, quand on ajoute des gros grains nous offrons un peu plus de surface solide le long de laquelle les particules de CB doivent se placer. Or il y'a nécessairement une déplétion (chute de concentration) à l'approche d'une surface solide lorsque des particules y sont en contact, puisque les particules ne peuvent pas se placer autant en désordre qu'au sein du mélange. Ainsi, c'est comme si nous prélevions un peu d'eau dans la suspension de CB pour la placer le long des surfaces de gros grains. Ceci a pour effet d'augmenter la concentration de CB dans le bulk. Si on considère par exemple en première approximation que les billes de verre sont monodisperses et de rayon  $R$  et qu'autour de chaque particule ce forme une couche d'eau d'épaisseur  $e$ , on peut écrire que le volume d'eau retiré  $\Omega_r$  pour  $n$  particules s'écrit :  $\Omega_r \approx n4\pi R^2 e = (3e/R)\Omega_b$  où  $\Omega_b$  correspond au volume des billes dans la suspension de CB. On peut réécrire le volume d'eau retiré en fonction du volume  $\Omega_s$  de la suspension de CB et de la fraction volumique en bille de verre  $\phi_b$  comme suit :

$$\Omega_r = \frac{3e}{R} \left( \frac{\phi_b}{1 - \phi_b} \right) \Omega_s. \quad (5.3)$$

La nouvelle concentration en particule de CB dans le bulk s'écrit  $\phi = \Omega_{CB}/(\Omega_s - \Omega_r)$

il vient de ce qui précède que celle si se réécrit comme :

$$\phi = \frac{\phi_v}{1 - \frac{3e}{R} \left( \frac{\phi_b}{1 - \phi_b} \right)} \quad (5.4)$$

où  $\phi_v = \Omega_{CB}/\Omega_s$  est la concentration volumique de CB dans la suspension (en l'absence de grains). Ainsi pour une fraction volumique en bille rajoutée de 25% et un rayon de particule  $R = 75 \mu\text{m}$ , on peut tracer le rapport  $\phi/\phi_v$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'eau autour des particule (Figure 5.12).

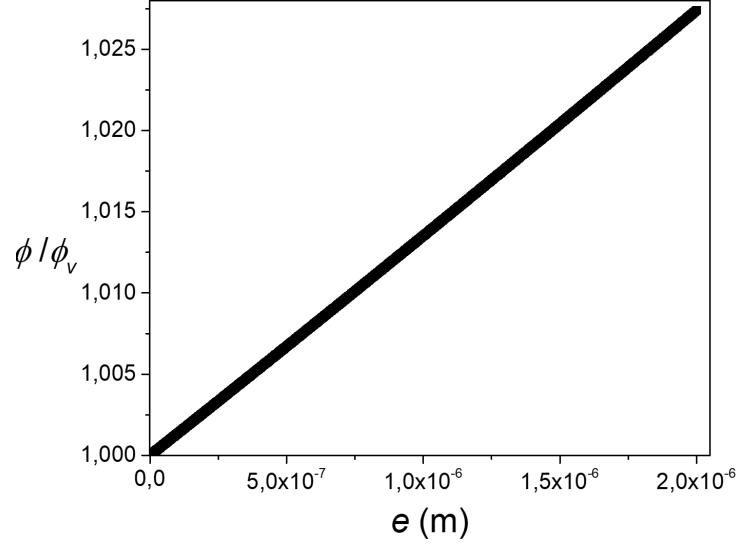


FIGURE 5.12 – Tracé du rapport de la nouvelle fraction volumique  $\phi$  du CB dans le bulk après ajout des billes de verre par la fraction volumique  $\phi_v$  en CB sans bille de verre, en fonction de l'épaisseur  $e$  de couche d'eau se formant autour des billes de verre.

On voit que pour une couche d'eau d'épaisseur  $2 \mu\text{m}$  on a une augmentation de la concentration en CB dans le bulk d'environ 2.5%, ce qui est non négligeable pour une suspension colloïdale puisqu'on passerait de 4.4% à 4.5% pour le KB600, se rapprochant encore un peu plus de la saturation  $\approx 6 \%$ .

Étant donnée l'équation 5.4, plus grande est la taille des particules et plus grande serait la concentration maximale. Nous n'avons pas observé de variation de  $\phi_{\text{max}}$  avec la taille des particules. En revanche, on a pu noter que la contrainte seuil évoluait plus vite pour les petites particules comparativement aux grandes (figure 5.10), mais il est très difficile de conclure avec le peu de données expérimentales (2 uniquement) sur les tailles que nous avons. Il nous faut reconnaître que le phénomène de déplétion ne pourrait expliquer à lui seul la diminution de la concentration maximale en bille de verre dans les suspensions de CB que nous observons, il y' aurait probablement d'autres effets en plus qui pour le moment nous sont inconnus.

## 5.2 Implication des résultats sur le CB pour les batteries à flux de circulation redox de vanadium

Nous terminons ce chapitre en regroupant de manière synthétique les principaux résultats obtenus lors de l'étude des suspensions de CB, dans l'optique de souligner

qualitativement leurs implications dans le fonctionnement des batteries à flux de circulation redox de vanadium, qui constitue au final la toile de fond de cette thèse.

**L'évolution temporelle des paramètres rhéologiques ( $G'$  et  $\tau_c$ ) de la suspension de CB :** dans la batterie, cela se traduirait par une variabilité de l'énergie à fournir pour la mise en écoulement des électrolytes.

**L'évolution avec la concentration en ions des paramètres rhéologiques ( $G'$  et  $\tau_c$ ) de la suspension de CB :** dans le réacteur de la batterie la concentration en ions vanadium varie constamment en raison de la dissolution des cristaux de vanadium et des réactions d'oxydo-réduction entre les différents couples de vanadium, on risque donc de se retrouver avec un système évoluant de manière permanente dans le réacteur.

**Indépendance des courbes d'écoulements par rapport à  $I$  et  $t_w$  :** une fois en écoulement dans le régime liquide, *i.e.* pour des gradients de vitesse suffisamment importants, le fait que les courbes d'écoulement soient identiques peu importe le temps de repos ou la force ionique (la concentration en ions), cela implique que dans le réacteur on aura toujours des systèmes identiques en écoulement ce qui est une nouvelle rassurante pour le dispositif.

**L'augmentation du seuil avec la fraction en grain :** une conséquence finalement assez intuitive de ce résultat, est l'augmentation des pertes de charge avec la fraction en cristaux de vanadium dans la batterie pour pouvoir mettre en écoulement les électrolytes.

**Divergence rapide des grandeurs  $G'$  et  $\tau_c$  réduits :** la concentration maximale en cristaux de vanadium possible dans l'électrolyte en tant que mélange de CB et de cristaux est assez limitée. Le but du projet était d'incorporer jusqu'à 30% de concentration massique en cristaux de vanadium. Dans le KB600 nous avons été capable d'incorporer jusqu'à 25% en volume soit 45% en masse et jusqu'à 40% en volume dans le VXC72 R soit jusqu'à 62% en masse de bille de verre. Ce qui est plutôt une bonne nouvelle pour le dispositif, en revanche la stabilité vis à vis de la sédimentation ne semble pas garantie. En effet dans le cas des billes de verre dans les suspensions aqueuses de VXC72 R, on a pu remarquer au cours de la mesure de  $G'(\phi)$  au repos (voir la figure C.3 en annexe), une légère diminution de celle ci avec le temps de repos résultant probablement des effets de sédimentation des billes de verre. Or les cristaux de vanadium sont beaucoup plus denses, avec des densité entre 3.4 et 6 g/cm<sup>3</sup>.

Le lecteur pourrait être désappointé par les conclusions très qualitatives de cette étude. Une description plus quantitative aurait requis un dimensionnement ou au moins une parfaite connaissance de la géométrie d'écoulement dans la cellule du réacteur. Ceci n'a pas pu être mis en place dans le projet ANR durant ma thèse, ce qui explique donc le caractère qualitatif se limitant uniquement au comportement rhéologique des matériaux et ses principales implications, sans avoir pu investiguer dans une seconde étape l'écoulement en lui même dans une géométrie type du réacteur.

## Bibliographie

- [1] C. F. Bae and R. E. Mesmer. *The hydrolysis of Cation*. New York, wiley edition, 1976. 126

- [2] Fabien Mahaut, Samir Mokéddem, Xavier Chateau, Nicolas Roussel, and Guillaume Ovarlez. Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 38(11) :1276–1285, 2008. 128, 129
- [3] Andreas Acrivos. BINGHAM AWARD LECTURE—1994 Shear-induced particle diffusion in concentrated suspensions of noncolloidal particles. *Journal of Rheology*, 39(5) :813–826, 1995. 128
- [4] G Ovarlez. Suspensions concentrées de particules rigides non-browniennes : inhomogénéités et comportement. *Rhéologie*, 34 :1–9, 2018. 128
- [5] Guillaume Ovarlez, François Bertrand, Philippe Coussot, and Xavier Chateau. Shear-induced sedimentation in yield stress fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 177-178 :19–28, 2012. 128
- [6] Guillaume Ovarlez and Xavier Chateau. Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(6) :1–14, 2008. 129
- [7] Philippe Coussot. *Rhéophysique, la matière dans tous ses états*. EDP Sciences, cnrs edition, jan 2012. 130
- [8] Fabien Mahaut, Xavier Chateau, Philippe Coussot, and Guillaume Ovarlez. Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. *Journal of Rheology*, 52(1) :287–313, 2008. 131, 132, 133, 134, 135, 136
- [9] Xavier Chateau, Guillaume Ovarlez, and Kien Luu Trung. Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. *Journal of Rheology*, 52(2) :489–506, 2008. 132, 133, 134, 135
- [10] Lucie Ducloué. *Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés*. PhD thesis, Université Paris-EST, 2015. 135, 136
- [11] G Ovarlez, Q Barral, and P Coussot. Three-dimensional jamming and flows of soft glassy materials. *Nature Materials*, 9(2) :115–119, 2010. 135
- [12] Chinedum O. Osuji and David A. Weitz. Highly anisotropic vorticity aligned structures in a shear thickening attractive colloidal system. *Soft Matter*, 4(7) :1388–1392, 2008. 136





# Chapitre 6

## Rhéologie des suspensions aqueuses des gommes arabique et de xanthane

Dans ce chapitre on s'intéresse principalement au comportement en écoulement stationnaire des suspensions de gomme arabique (GA) et des suspensions concentrées de gomme xanthane (GX). Nous commençons par présenter l'arrière plan centré sur l'utilisation de la gomme arabique (GA) dans la thèse qui a motivé cette étude, puis on présente celui plus large de la famille des polysaccharides dans lequel la GX se démarque par ses spécificités et les résultats souvent contradictoires de la littérature à son sujet. Certains des résultats rapportés dans ce chapitre ont été obtenus lors d'un stage en 2019 de Miryam Essadik, étudiant du M1 Dynamique des Fluides et Énergétique de Paris-Saclay.

### Sommaire

---

|            |                                                                                                      |            |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6.1</b> | <b>Introduction</b>                                                                                  | <b>142</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de gomme arabique</b>                            | <b>144</b> |
| 6.2.1      | Rampes en contrainte : courbes d'écoulement                                                          | 144        |
| 6.2.2      | Expériences de fluage : courbes d'écoulement en régime permanent GA                                  | 146        |
| 6.2.3      | Discussion et conclusion sur les propriétés d'écoulement des suspensions de GA                       | 148        |
| <b>6.3</b> | <b>Mesures de seuil et des propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de gomme de xanthane</b> | <b>149</b> |
| 6.3.1      | Rampes en contrainte : courbes d'écoulement et seuils                                                | 149        |
| 6.3.2      | Expériences de fluage : évolution temporelle, seuil et courbes d'écoulement                          | 150        |
| 6.3.3      | Profil de vitesse IRM et courbes d'écoulement                                                        | 154        |
| <b>6.4</b> | <b>Mesures des propriétés viscoélastiques des suspensions aqueuses de gomme de xanthane</b>          | <b>157</b> |
| <b>6.5</b> | <b>Impact de la physico-chimie sur les propriétés d'écoulement et viscoélastiques</b>                | <b>159</b> |
| 6.5.1      | Impact de la concentration en $\text{CaCl}_2$                                                        | 159        |
| 6.5.2      | Impact de l'histoire en température                                                                  | 163        |
| 6.5.3      | Résumé et conclusion sur le comportement de la GX                                                    | 166        |
| <b>6.6</b> | <b>Conclusion</b>                                                                                    | <b>168</b> |

---

## 6.1 Introduction

Dans les chapitres précédents nous avons utilisé la gomme arabique, un polysaccharide permettant de disperser des particules de CB hydrophobes, dans de l'eau. Son utilisation et son efficacité dans la dispersion des particules de CB dans l'eau, comme déjà mentionnées au chapitre 2 remontent à bien longtemps. Outre cette utilisation, celles-ci sont également utilisées comme tensioactifs dans la préparation d'émulsion. Mais la spécificité de ce polysaccharide, le rendant très attrayant dans les différentes applications, est à priori sa capacité exceptionnelle à ne pas modifier significativement la viscosité du milieu suspendant [1] avec un comportement newtonien pour des concentrations massiques élevées ( $> 10\%$ ) contrairement aux polysaccharides classiques [2][3]. Nous voulons donc vérifier ici ce comportement en écoulement relativement simple et spécifique des suspensions aqueuses de GA, au moyen des tests de rhéométrie. Mais quand on s'intéresse à la famille des polysaccharides, les macromolécules de GX émergent et présentent à priori des propriétés rhéologiques singulières, contrastant significativement avec celles des polysaccharides classiques. Ces propriétés sont à l'opposé (dans le sens de complexe) du comportement de fluide simple (fluide newtonien) de la GA. Elles sont d'autant plus intrigantes, lorsqu'on considère que les différentes études rhéologiques de la GX présentent des conclusions souvent contradictoires.

Les polysaccharides et les protéines sont deux principales familles des hydrocolloïdes (macromolécules solubles dans l'eau) auxquels il est courant de recourir afin d'obtenir des systèmes aux propriétés d'écoulement ou physico-chimiques spécifiques. En effet, dispersés dans de l'eau, les hydrocolloïdes en fonction de leurs caractéristiques (taille, rigidité, conformations, charges de surfaces, etc.) peuvent soit s'organiser grâce à des interactions fortes et former des réseaux continus 3D qui piègent entre leurs mailles le fluide suspendant. Il en résulte alors un gel ou solide « mou ». Un tel hydrocolloïde est un agent gélifiant. Soit ils peuvent s'organiser grâce à des interactions plus faibles, en des structures moins rigides conduisant à des augmentations spectaculaires de la viscosité du fluide pour de faibles concentrations en hydrocolloïde. Un tel hydrocolloïde sera alors dit épaississant [4].

L'utilisation de la GX en tant qu'hydrocolloïde est très répandue et variée dans l'industrie [5–7]. Elle est utilisée comme stabilisant et épaississant dans les produits cosmétiques et pharmaceutiques (pâte dentifrice, crème de beauté,...) et dans l'industrie pétrolière, où elle permet d'augmenter la viscosité des fluides de forage. Mais c'est dans l'industrie agroalimentaire que la GX reste principalement utilisée comme additif (E415) en raison de ses propriétés texturantes, stabilisatrices et épaississantes (sauce salades, boissons, produits boulangers ....). Elle permet par exemple de stabiliser les sauces salades qui sont des émulsions huile dans eau non concentrées (concentration entre 30 et 40%), en empêchant le crémage ou la coalescence des gouttes d'huile. La GX est souvent combinée à d'autres hydrocolloïdes, en particulier les galactomananes<sup>1</sup> (gomme de guar, gomme de caroube,...), ce qui permet d'obtenir des viscosités encore plus importantes qu'avec un seul de ces polysaccharides. On parle d'interaction synergique entre les galactomananes et la GX [8; 9]. Cependant malgré cette large utilisation industrielle, il ne semble pas exister de consensus sur les mécanismes de stabilisation et sur la nature de gélifiant ou d'épaississant de la GX.

---

1. Des polysaccharides issus de fibres végétales très utilisées également dans l'industrie agroalimentaire et les cosmétiques pour leurs propriétés gélifiantes et épaississantes.

Reprenons à titre d'exemple la stabilisation des sauces salades par la GX évoquée par Doublier et al. [10]. Certains suggèrent que ces propriétés sont dues à la nature de fluide à seuil de la GX, i.e., la formation d'un réseau des macromolécules de GX, ce qui est synonyme donc d'une stabilité illimitée dans le temps. Or pour une suspension aqueuse de GX, de concentration  $\phi_m = 0.8\%$  supérieure à la concentration de GX ( $\phi_m = 0.05\%$ ) dans la sauce salade, Giboreau et al. [11] ne mesure pas de seuil mais observe une viscosité élevée tendant vers un plateau newtonien au faible gradient de vitesse ( $\approx 100$  Pa.s). De même Parker et al. [12] travaillant cette fois à  $\phi_m = 0.5\%$  observent des résultats similaires. La stabilité des sauces salades pourrait donc plutôt être attribuée au comportement très rhéofluidifiant de la GX et en particulier à sa grande viscosité au repos, synonyme par contre d'une stabilité limitée dans le temps. Or les sauces salades semblent présenter une très bonne stabilité dans le temps ( $> 1$  an). Finalement, certains auteurs [10; 12; 13] qui mesurent un léger seuil ( $\tau_c \approx 2$  Pa) dans ces sauces salades, suggèrent que des phénomènes de déplétion dues aux interactions répulsives entre la GX (hydrophile) et les gouttelettes d'huile induiraient la formation d'un réseau de gouttes d'huile dans l'eau, ce qui serait à l'origine d'un seuil de contrainte stabilisant pour le système.

La question de l'existence d'un vrai seuil pour les suspensions aqueuses de gommes de xanthane, est cruciale et dépasse l'unique cadre des sauces salades. Assez récemment par exemple Rodriguez de Castro et al. [14; 15] ont proposé une méthode de mesure de la distribution des tailles de pores utilisant l'injection d'un fluide à seuil non-toxique comme alternative au méthode traditionnelle d'intrusion par du mercure. Ils ont proposé comme candidat idéal pour les fluides à seuil, les suspensions aqueuses de GX, qui seraient *a priori* des « fluides à seuil » non thixotropes, non-toxiques et biodégradables. Étant donné le manque de consensus de la littérature au sujet du seuil dans les suspensions de GX, afin de confirmer l'existence d'un seuil de contrainte dans la gamme des concentrations de GX qu'ils explorent, ils montrent au moyen de rampe linéaire en contrainte pour différentes concentrations ( $\phi_m$  entre 0.4 et 0.7%) l'existence de seuils de contrainte entre (4 et 9 Pa) et un comportement rhéofluidifiant. Cependant la représentation en échelle linéaire, qu'ils utilisent pour déterminer le seuil ne permet pas d'apprécier l'allure de la courbe d'écoulement aux faibles gradients de vitesse ( $\dot{\gamma} \approx 10^{-2}$  s $^{-1}$ ) et donne l'impression d'obtenir des seuils importants faussant ainsi leur analyse. En effet on peut noter que pour des concentrations de GX quasiment identiques voire un peu plus élevées, dans ce qui précède Giboreau et al. [11] ainsi que Parker et al. [12] n'ont pas mesuré de seuil. Withcomb et Macosko [16], en étudiant deux gammes de concentration : régime dilué ( $\phi_m$  entre 0.1 et 0.35%) et semi-dilué ( $\phi_m = 1\%$ ) montrent que dans le premier on a pas de seuil mais un comportement rhéofluidifiant avec un comportement newtonien au faible gradient de vitesse, tandis que dans le régime semi-dilué ils notent la présence d'un léger seuil ( $\approx 0.1$  Pa).

Les données assez contradictoires sur le comportement de fluide à seuil des GX, soulèvent plusieurs questions et entre autres on peut noter la pertinence des tests de rhéométrie utilisées par les différents auteurs et qui ne sont souvent pas clairement présentées (rampes? fluages? paramètres des rampes ou fluages? Etc.). Celles des représentations (plusieurs tracent la courbe d'écoulement en échelle linéaire et en déduisent des seuils sans avoir une bonne vision du comportement du matériau aux faibles gradients de vitesse) utilisées pour la déduction des comportements [17–19], et enfin la

question de la gamme des contraintes utilisées ou plus généralement de l'impact de la physico-chimie.

Nous nous proposons dans cette étude de répondre à la question de l'existence ou non d'un vrai seuil de contrainte pour les suspensions aqueuses de xanthane. Pour se faire, nous adoptons une démarche dans laquelle on envisage essentiellement de préciser les caractéristiques de l'écoulement en stationnaire des suspensions de GX, plutôt que d'étudier le comportement en dynamique de la GX comme cela est généralement fait quand on considère la GX sous l'angle d'une solution de polymères. Nous utiliserons d'abord des rampes pour avoir une idée de base du comportement et pour se situer au niveau de la littérature. Puis nous mettrons l'accent sur les mesures de fluage, nous permettons de mesurer les propriétés d'écoulement dans le régime permanent des matériaux tout en observant ou non d'éventuelles évolutions temporelles. De plus, comme le fait remarquer justement Song et al. [20], la plupart des études sur les suspensions de GX se limitent à une gamme de concentration dans le régime dilué, nous explorons donc une plus large gamme de concentration jusqu'à des régimes concentrés (entre 0.2 et 5% de concentration massique) afin de saisir l'impact de la concentration sur les suspensions de GX. L'impact d'autres propriétés physico-chimiques comme la température et la concentration en sel seront également étudiées.

Préalablement à l'étude des propriétés d'écoulement de la GX, nous présentons les propriétés d'écoulement de la GA, singulières également pour un polysaccharide mais simple pour un fluide (puisque *a priori* newtonien), en adoptant un schéma assez identique à celui pour la GX, c'est à dire d'abord des rampes en contraintes et confirmation du comportement en stationnaire par des fluages.

## 6.2 Propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de gomme arabique

Les caractéristiques d'écoulement des suspensions aqueuses de GA sont étudiées pour différentes concentrations massiques, comprises entre 3% et 30%. Dans un premier temps, on regarde cela aux moyens de tests basiques tels que les rampes de contraintes. Ce qui nous donne une idée des propriétés du matériau. Ensuite nous complétons cela par des expériences de fluage, qui nous permettent d'étudier le comportement des matériaux dans leur régime stationnaire. Les expériences ont été réalisées avec la géométrie Couette dont les caractéristiques sont données dans le chapitre 2.

### 6.2.1 Rampes en contrainte : courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement des différentes suspensions de GA (Figure 6.1), sont mesurées en imposant une rampe logarithmique de contraintes croissantes pendant 180 s suivie d'une rampe logarithmique de contraintes décroissantes sur la même gamme de contraintes (cette gamme de contrainte dépend de la concentration considérée). Les courbes d'écoulement obtenues, évoluent toutes comme des droites de pente 1 en échelle logarithmique. Les suspensions aqueuses de GA ont donc *a priori* un comportement newtonien (voir équation 1.8) sur toute la gamme des concentrations considérées. Ce comportement newtonien même pour des grandes fractions massiques ( $\phi_m = 20$  et 30%) est assez remarquable et contraste significativement avec celui de la plupart des polysaccharides. En effet la dispersion de ces macromolécules, même en légère concentration

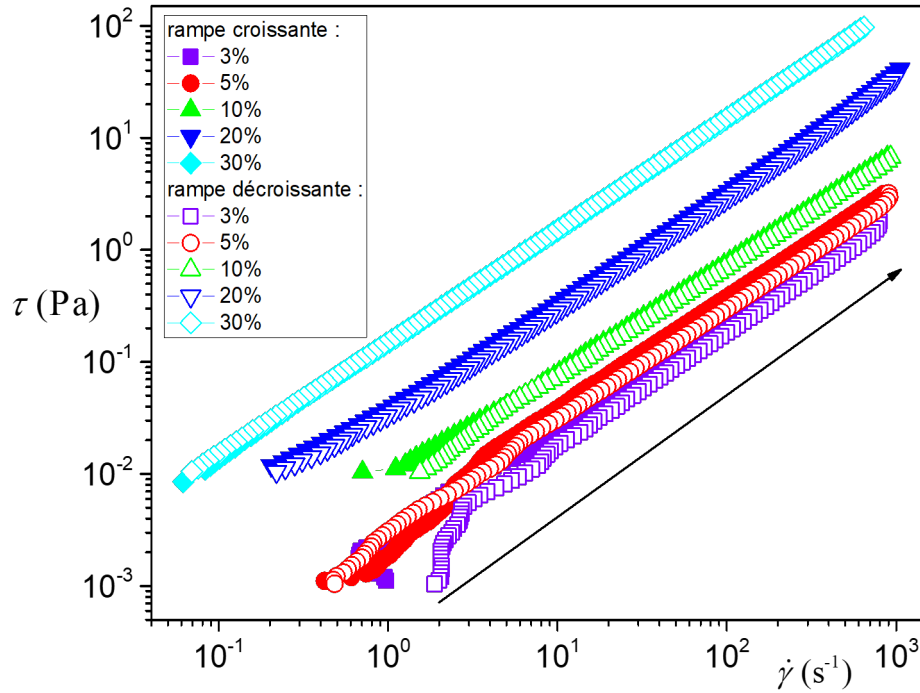


FIGURE 6.1 – Courbes d’écoulement pour différentes concentrations massiques des suspensions aqueuses de GA. Les courbes d’écoulement obtenues à partir des rampes croissantes sont représentées avec des symboles pleins tandis que celles obtenues à partir des rampes décroissantes avec des symboles vides.

massique ( $\phi_m < 1\%$ ) dans de l’eau, modifie significativement le comportement globale de la suspension, avec en général un comportement très rhéofluidifiant en écoulement et une augmentation spectaculaire de la viscosité apparente (pouvant atteindre plus de 100 fois celle de l’eau, en particulier dans la zone du plateau newtonien indépendant du cisaillement) [21]. De plus, on observe un ralentissement de l’écoulement avec l’augmentation de la concentration en GA, autrement dit la viscosité de la suspension augmente passant de  $\eta \approx 2 \cdot 10^{-3}$  Pa.s pour  $\phi_m = 3\%$  à  $\eta \approx 0.15$  Pa.s pour  $\phi_m = 30\%$ , quasiment un facteur 100. L’augmentation de la viscosité avec la concentration en macromolécules de GA est un résultat assez classique dans ce type de suspension, où l’on considère de manière basique que plus il y’a de macromolécules de GA plus l’écoulement de la suspension est perturbée par les forces de trainée s’appliquant localement à chaque élément de GA. En revanche, l’augmentation de la viscosité d’un facteur 100 seulement par rapport à la variation de la gamme de concentration, est très remarquable tant elle contraste avec les comportements de la plupart des polysaccharides où une augmentation de 1% de la concentration suffit à induire une variation d’un facteur 100 de la viscosité dans le plateau newtonien de ces suspensions généralement rhéofluidifiantes. Par ailleurs, on observe que les courbes en écoulement croissantes et décroissantes se superposent relativement bien, donc on a pas une réponse hystérétique, ce qui impliquerait un comportement thixotrope pour les matériaux. L’absence de thixotropie est plutôt cohérent avec le comportement newtonien observé.

**Remarque :** Pour les faibles concentrations ( $\phi_m = 3$  et  $5\%$ ), on note un léger écart entre les rampes croissante et décroissante. Cet écart ne peut pas en effet être attribué à de la thixotropie car les matériaux présentent un comportement newtonien. En fait il est plus probable de penser que cela résulte essentiellement des difficultés de pré-

sion aux très faibles viscosités (seulement 3 fois la viscosité de l'eau par exemple pour  $\phi_m = 5\%$ ) du rhéomètre, accentué par les problèmes d'inertie de la géométrie pendant les rampes qui induisent ce léger décalage. Les tests de fluage où l'on contrôle avant tout mieux l'histoire du matériau, permettent également de limiter les effets de l'inertie de la géométrie sur les mesures en imposant une pause ( $\tau = 0$  pendant 5 s) entre deux mesures et en travaillant dans le régime permanent. Dans la suite nous réalisons des tests de fluage sur les suspensions aqueuses.

### 6.2.2 Expériences de fluage : courbes d'écoulement en régime permanent GA

Les tests de fluage sont réalisés sur les suspensions aqueuses précédentes pour regarder leurs comportements dans le régime permanent et valider le comportement newtonien observé à l'aide des tests de rampe en contrainte. Les matériaux sont précisailés à  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 10 s, puis on bloque le rotor pendant 5 s en imposant une contrainte nulle afin de limiter les effets d'inertie de la géométrie, lorsqu'on passe du précisaillement au fluage. Puis on impose pendant au moins 60 s une contrainte et on suit la déformation en fonction du temps (Figure 6.2 et 6.3). Pour toutes les concentrations

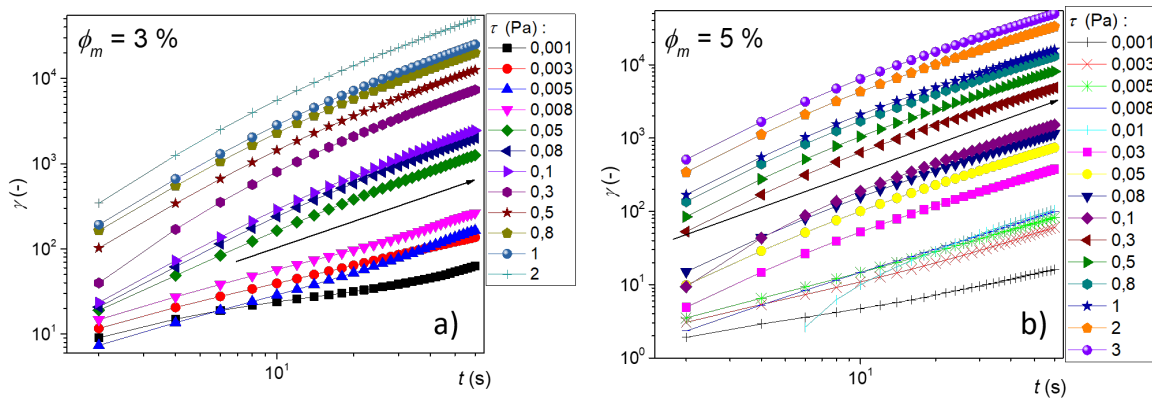


FIGURE 6.2 – Tests de fluage (déformation en fonction du temps pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions de GA à une température de 25°C pour les concentrations a)  $\phi_m = 3\%$  et b)  $\phi_m = 5\%$ .

et les différentes gammes de contrainte explorées, les matériaux s'écoulent dans leur régime liquide permanent, comme le montre l'évolution en droites de pente 1 des déformations résultantes en fonction du temps. Il n'y a donc pas de présence de seuil de contrainte et d'un régime solide pour ces matériaux. Toutefois on peut remarquer, un léger régime transitoire (pendant  $\approx 10$  s) aux faibles concentrations (3, 5% et même 20%) tandis que le régime permanent est atteint beaucoup plus rapidement à plus forte concentration (30%). Nous ne savons pas précisément à quoi pourrait être due ces légères évolutions temporelles, et pourquoi elle semble s'estomper avec la concentration.

D'autre part pour  $\phi_m = 3$  et 5% et aux faibles valeurs de contraintes typiquement en dessous de 0.01 Pa, ces évolutions sont plus significatives avant d'atteindre un régime permanent. Ces dernier cas doivent à priori être différenciés des premiers. En effet il semble plus probable que pour les faibles contraintes puisqu'on se rapproche des limites « théoriques » des contraintes applicable avec le rhéomètre ( $\approx 10^{-4}$  Pa d'après le manuel d'utilisateur de Malvern Kinexus), il soit difficile pour le rhéomètre d'appliquer



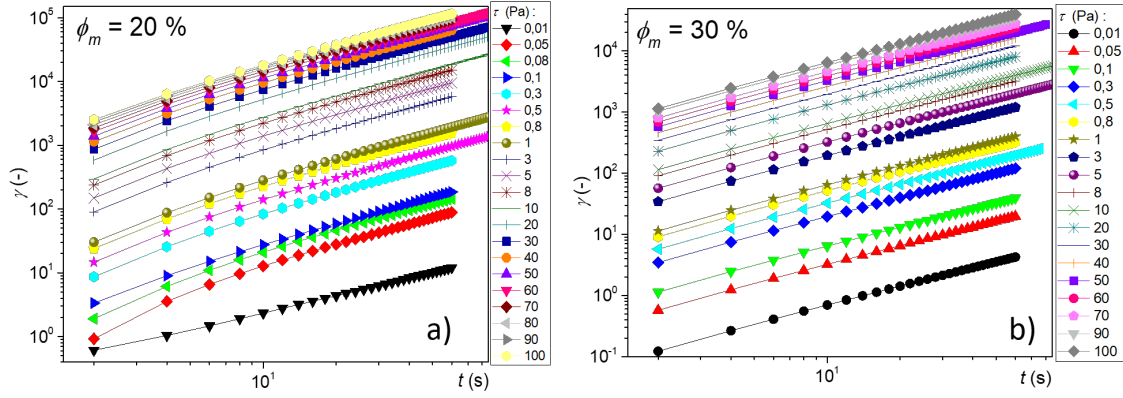


FIGURE 6.3 – Tests de fluage (déformation en fonction du temps pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions de GA à une température de 25°C pour les concentrations a)  $\phi_m = 20\%$  et b)  $\phi_m = 30\%$ .

cela dès les premiers instants de mesure voire même après. Les rampes en contraintes montrent d'ailleurs que pour  $\tau < 10^{-2}$  (Figure 6.1) on a une sorte de bruit dans les mesures, alors que pour les contraintes plus élevées cela disparaît.

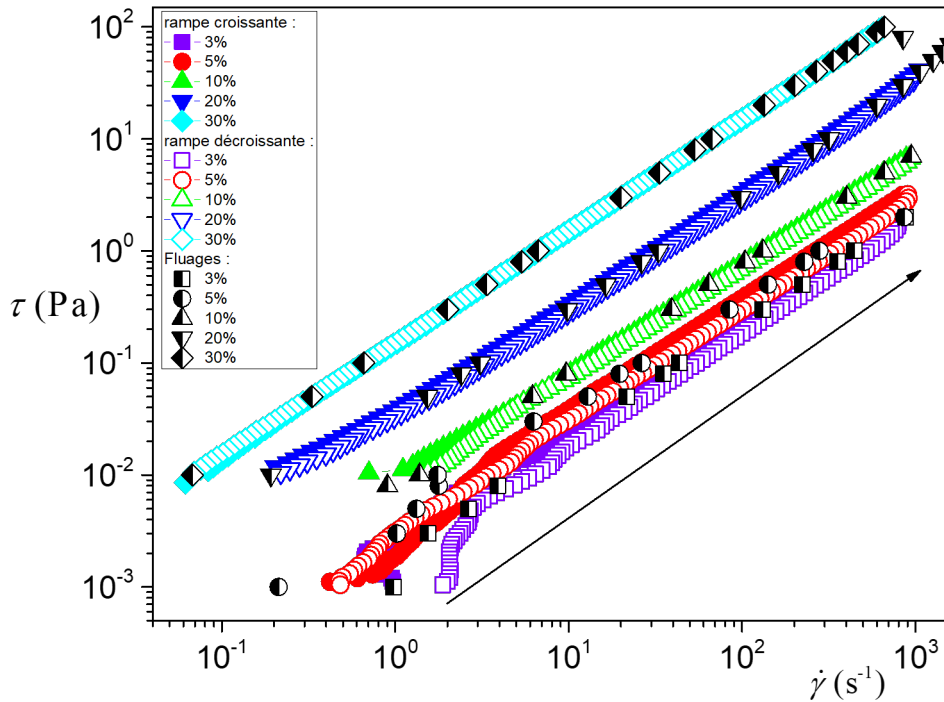


FIGURE 6.4 – Courbes d'écoulement pour différentes concentrations massiques des suspensions aqueuses de GA. Les courbes d'écoulement obtenues à partir des rampes croissantes sont représentées avec des symboles pleins tandis que celles obtenues à partir des rampes décroissantes avec des symboles vides. Les courbes d'écoulement en stationnaire obtenues à partir des tests de fluage sont représentées avec les symboles à moitié plein et vides.

À partir des données issues des courbes de fluage, on trace pour les différents matériaux les courbes d'écoulement en régime permanent correspondant et on compare avec les rampes en contrainte obtenues précédemment (Figure 6.4). On a globalement un

très bon accord puisque les matériaux sont newtoniens et donc pas d'évolution temporelle *a priori*, hormis pour les faibles niveaux de contraintes et les faibles concentrations où l'on évoquait précédemment des mesures bruitées pour les rampes dues au limites de précision du rhéomètre.

### 6.2.3 Discussion et conclusion sur les propriétés d'écoulement des suspensions de GA

Le comportement newtonien de la GA est singulier pour un polysaccharide et de manière générale pour les solutions de macromolécule. Cela est attribué à sa structure très ramifiée [22] et à sa forme compacte ( $M \approx 4-6 \times 10^5$  g/mol et  $R_g \approx 20$  nm dans un bon solvant [23]). Pour des concentrations même élevées, contrairement aux polymères classiques on a *a priori* pas d'enchevêtrements de polymère. Or les enchevêtrements dans les pelotes de polymère sont responsables de l'augmentation de la friction dans le fluide suspendant, donc de la dissipation d'énergie, *i.e.*, de la viscosité. Goycoolea et al. [24], suggèrent que les éléments de GA, sont écrasés comme des boules de mousse ou entassés comme du caoutchouc dans un bocal plutôt que de s'interpénétrer les uns aux autres. Pour cela ils se basent sur des mesures de viscosité intrinsèque  $[\eta]$  en fonction de l'espace d'occupation (concentration  $\times$  la viscosité intrinsèque,  $c[\eta]$  [25]). Il remarque que le changement de pente au sortir du régime dilué intervient beaucoup plus tôt  $c[\eta] \approx 1$  pour les suspensions aqueuses de GA, tandis que pour les polysaccharides classiques ayant des enchevêtrements les valeurs typiques de déviation du régime dilué sont telles que  $c[\eta] \approx 4$ . De plus  $c[\eta] \approx 1$  correspond plutôt *a priori* aux valeurs typiques de déviation observées dans le cas des « sphères molles » et des particules de « microgel ». La GA en solution a donc un comportement se rapprochant de celui des sphères molles d'où le comportement linéaire en écoulement et les faibles valeurs d'augmentation de viscosité.

Par ailleurs certains auteurs [26][27] ont noté des comportements rhéofluidifiant et thixotrope des suspensions de GA pour des faibles concentrations (typiquement inférieures à 5%) et pour des faibles gradients de vitesse ( $< 10$  s<sup>-1</sup>). Li et al. [27], ont suggéré que cela serait lié à des associations moléculaires dans la suspension induites par l'arabino-galactan-protéine (AGP) une fraction moléculaire représentant 10% de la masse totale de la GA. Cette fraction considérée comme à l'origine du comportement amphiphylle de la GA, s'organiserait en micelles qui sont responsables de la légère thixotropie et du comportement rhéofluidifiant aux faibles gradients de vitesse. Pour appuyer cela ils montrent qu'en rajoutant des nanotubes de carbone permettant de piéger et retirer l'AGP, le comportement rhéofluidifiant disparaît. Pour notre part nous avons pour des faibles concentrations de GA (typiquement inférieures à 5%) et pour de très faibles valeurs de contraintes (typiquement inférieures à 0.01 Pa), noté des évolutions temporelles et des sortes de changement de pente dans les test de fluage. Nous ne nous sommes pas attardés sur ces évolutions temporelles, pour deux raisons principales : dans le domaine de concentration concernée la viscosité n'est que deux fois celles de l'eau, nous entrons donc déjà dans les limites de l'appareil ; et la gamme de contrainte considérée (entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  Pa) est elle aussi tellement faible et proche de la limite du rhéomètre ( $\approx 10^{-4}$  Pa) qu'il nous est très difficile de pouvoir découpler le comportement du matériau et les limites du rhéomètre (précision de la mesure, inertie de la géométrie). En ce qui nous concerne, les gradients de vitesse explorés sont généralement beaucoup plus élevés (voir chapitre 4) et dans cette gamme de contrainte nous avons montré par des rampes et des tests de fluage dans l'état stationnaire que



la GA a bien un comportement newtonien, ce qui donc convient parfaitement à notre application avec le CB.

### 6.3 Mesures de seuil et des propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de gomme de xanthane

On désire maintenant étudier les propriétés d'écoulement et mesurer un éventuel seuil dans les suspensions aqueuses de GX, et on s'intéresse pour cela à différentes concentrations massiques de GX, comprises entre 0.2 et 5% afin de s'assurer du caractère générique de l'écoulement. Nous procédons pour cela en trois étapes. D'abord nous étudions en rhéométrie classique, au moyen de tests « basiques » de rampes de contrainte le seuil et les propriétés d'écoulement apparentes. Cela nous donne un premier aperçu des propriétés du matériau. Puis toujours à l'aide de la rhéométrie classique, nous réalisons des expériences de fluage afin cette fois-ci de déterminer de manière plus fine le seuil d'écoulement, et d'étudier le comportement du matériau dans son régime stationnaire tout en s'intéressant au passage aux éventuelles évolutions temporelles. Finalement, nous utilisons la rhéométrie par IRM pour confirmer la validité des mesures de courbe d'écoulement réalisées en rhéométrie classique pour décrire le comportement local du matériau.

#### 6.3.1 Rampes en contrainte : courbes d'écoulement et seuils

Nous utilisons ici la géométrie cône-plan, dont les caractéristiques ont déjà été présentées dans le chapitre 2. On impose une rampe logarithmique de contraintes croissantes pour une certaine gamme de contraintes (cette gamme de contraintes varie avec la concentration considérée) pendant 120 s, suivie d'une rampe décroissante sur la même gamme de contraintes afin de mesurer les courbes d'écoulement des différentes suspensions de GX (Figure 6.5). En l'absence d'indice clair sur l'existence ou non des propriétés de vieillissement au repos et/ou de thixotropie des suspensions de GX, préalablement à l'application des rampes, nous précisillons pendant 60 s les matériaux à  $100 \text{ s}^{-1}$ , puis laissons au repos 10 s.

Les courbes d'écoulement en montée et descente obtenues pour les différentes concentrations se superposent assez bien sur la majeure partie de la gamme de gradients de vitesse, i.e., il n'y a pas de boucle d'hystérésis. Ceci semble suggérer que le comportement rhéologique des suspensions aqueuses de GX ne dépend pas de l'histoire de l'écoulement. Cependant, on peut tout de même noter une légère différence entre les courbes en montée et en descente pour les très faibles valeurs de gradients de vitesse ( $\dot{\gamma} \leq 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Ceci rappelle dans une moindre mesure le comportement des fluides à seuil autour du seuil de contrainte. Par ailleurs, pour les concentrations telles que  $\phi_m \geq 1\%$ , les suspensions aqueuses de GX semblent présenter des « seuils apparents » assez faibles (entre 0.5 et 6 Pa) augmentant avec la concentration. Ces seuils sont beaucoup plus faibles (environ 10 fois plus faibles) que ceux mesurés par Song et al. [20] pour des concentrations similaires (entre 1 et 4%) et aux moyens de rampes logarithmiques de gradient de vitesse. Par contre ils sont assez similaires, en particulier à 1% aux résultats de Whitcomb et Macosko [16]. De même que pour les contraintes seuils, la viscosité apparente augmente avec la concentration ce qui est un résultat assez classique dans ce type de suspension comme déjà évoqué précédemment avec les suspensions aqueuses

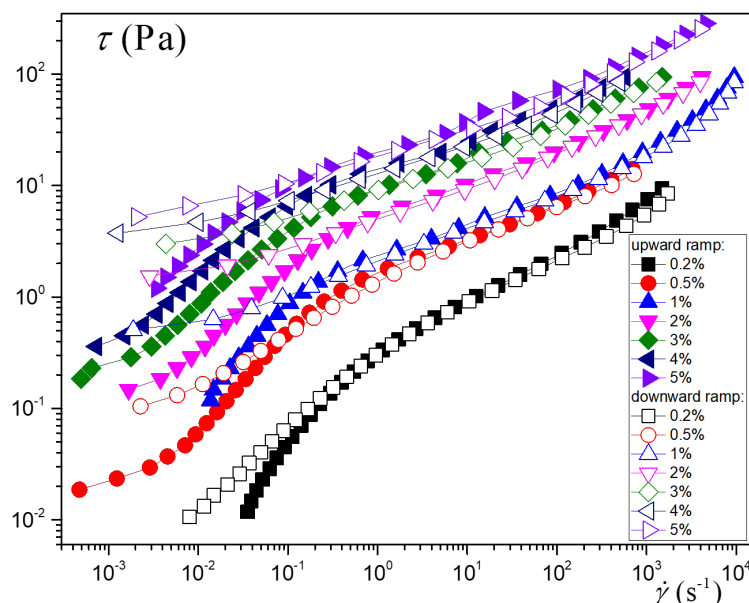


FIGURE 6.5 – Rampes en contraintes pour différentes concentrations massiques des suspensions aqueuses de GX à une température de 25°C. Les rampes croissantes sont représentées avec des symboles pleins tandis que les décroissantes avec des symboles vides.

de GA. Les deux observations précédentes concernant l'impact de la concentration sur les seuils d'écoulement et les viscosités apparents, sont cohérentes avec le fait qu'en augmentant la concentration on augmente le nombre d'éléments de GX présents en solution. Au delà d'une certaine concentration critique (désignée dans le milieu des polymères par la concentration d'enchevêtrement) la suspension est dans un état légèrement « coincé » due aux contraintes topologiques s'exerçant sur les éléments rigides et ordonnés de la GX. Cependant, étant donné les faibles valeurs des seuils apparents, il est probable que les macromolécules de GX ne soient pas soumises à des liens spécifiques mais plutôt à des sortes de gêne stérique, du moins à l'échelle intermoléculaire.

Il est assez remarquable de constater en revanche, qu'au dessus des seuils d'écoulement tous les matériaux s'écoulent dans leur régime liquide de manière quasiment similaire (y compris pour ceux ne présentant pas des seuils apparents  $\phi_m = 0.2$  et  $0.5$  %). La viscosité apparente diminue avec le gradient de vitesse sur plusieurs décades, confirmant le comportement rhéofluidifiant très marqué des suspensions aqueuses de GX déjà rapporté dans la littérature [16; 20; 28; 29]. Ceci semble en faveur des propriétés d'écoulement assez génériques dans le régime liquide, caractérisée par une anisotropie des éléments de GX qui s'orienteraient dans la direction du cisaillement, comme pour les macromolécules ordinaires [20].

### 6.3.2 Expériences de fluage : évolution temporelle, seuil et courbes d'écoulement

Les tests de rampe en contraintes réalisés précédemment sur les suspensions aqueuses de GX suggèrent que pour des concentrations massiques supérieures à 1%, celles-ci présentent un comportement de fluide à seuil avec un régime liquide rhéofluidifiant. De plus la bonne superposition des rampes en montées et en descentes dans la majeure partie de la gamme des gradients de vitesse, *a priori* écarte des effets thixotropes et suggèrent que le régime stationnaire des matériaux est atteint durant les rampes. Ce-

pendant pour qu'un écoulement survienne dans un fluide à seuil, il est nécessaire que la déformation soit suffisamment importante. Ainsi pour pouvoir étudier le régime stationnaire et la transition vers ce régime, nous réalisons des tests de fluage qui nous permettent au passage de regarder de manière plus fine la transition solide-liquide de ces suspensions.

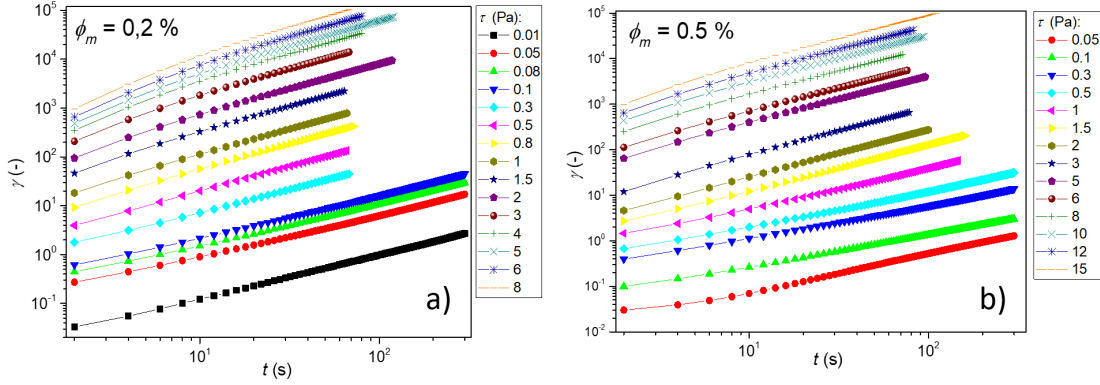


FIGURE 6.6 – Tests de fluage (déformation en fonction du temps pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions aqueuses de GX à une température de 25°C pour des faibles concentrations a)  $\phi_m = 0,2\%$  et b)  $\phi_m = 0,5\%$ . La plupart des courbes tendent rapidement vers des droites de pente 1 indiquant un écoulement stationnaire.

On considère donc dans un premier temps le cas des suspensions à très faibles concentrations (0.2 et 0.5%), pour lesquelles nous n'observons pas de seuil avec les rampes en contrainte. Sur la figure 6.6 on constate qu'il n'y a pas de régime solide pour toute la gamme de contraintes explorée, car il n'y a aucune déformation limitée : la déformation semble dans tous les cas continument augmenter proportionnellement au temps. En revanche il y'a un régime liquide permanent qui s'établit assez vite, même si on peut commencer à noter quelques légères évolutions temporelles pour 0.5% aux très faibles contraintes ( $\tau < 1$  Pa). Ainsi pour en revenir à notre question initiale sur l'existence ou non d'un seuil d'écoulement dans les suspensions aqueuses de GX, les tests de fluage montrent que pour des faibles concentrations de GX (typiquement inférieures à 1%) on a pas de seuil, mais des viscosités apparentes très élevées aux faibles contraintes. Á titre de comparaison pour  $\tau = 0.05$  Pa on a  $\eta_{app} = \tau/\dot{\gamma} \approx 1$  Pa.s pour  $\phi_m = 0.2\%$  et  $\eta_{app} \approx 14$  Pa.s pour  $\phi_m = 0.5\%$  contre 0.15 Pa.s pour  $\phi_m = 30\%$  pour la gomme arabique. Cela confirme donc les observations de plusieurs auteurs [11; 12; 16], qui montraient déjà à partir des rampes en gradient de vitesse, une absence de seuil de contrainte pour ces concentrations mais une viscosité au repos très grande. Dans ce contexte, les expériences établissant un seuil de contrainte pour ces concentrations de GX dans les sauces salades, s'expliquent bien par des phénomènes de déplétion de la GX. La GX qui n'a pas d'affinité particulière pour les gouttes d'huile dispersées, en quantité assez importante induit la formation d'un réseau des gouttes d'huile [12] à l'origine du seuil d'écoulement. La « mise en évidence de » seuil de contrainte par certains auteurs [18; 19], pour ces faibles concentrations provient d'une lecture erronée des courbes d'écoulement dans des tracés en échelle linéaire, qui ne permettent pas de voir l'écoulement du matériau à des gradients de vitesse plus faibles.

On considère maintenant les concentrations plus élevées ( $\phi_m \geq 1\%$ ) pour lesquelles nous avons mesuré un seuil apparent lors des rampes en contrainte. Aux fortes contraintes ( $\tau \geq 22$  Pa pour  $\phi_m = 3\%$  et  $\tau \geq 30$  Pa pour  $\phi_m = 4\%$ ), les matériaux s'écoulent dans leur régime permanent de manière très rapide : en moins de 2 s les déformations décrivent des droites de pente 1 (Figure 6.7). Pour une gamme de contraintes plus faibles que les précédentes ( $4 \text{ Pa} \leq \tau \leq 22$  Pa pour  $\phi_m = 3\%$  et  $7 \text{ Pa} \leq \tau \leq 30$  Pa pour  $\phi_m = 4\%$ ) les courbes de déformation en fonction du temps présentent un changement de pente significatif (Figure 6.7), avant de finalement s'écouler dans le régime stationnaire. Nous reviendrons sur ces évolutions temporelles plus tard. Enfin, pour des niveaux de contraintes encore plus faibles ( $\tau \leq 3$  Pa pour  $\phi_m = 3\%$  et  $\tau \leq 6$  Pa pour  $\phi_m = 4\%$ ), les matériaux semblent se déformer légèrement au cours du temps, sans jamais s'écouler réellement (pente inférieure à 1). Cela correspond à priori donc au régime solide des suspensions aqueuses de GX.

Ainsi pour des concentrations au dessus de 1%, on a bien l'existence de contrainte seuil dans les suspensions aqueuses de GX. Dans ce régime solide, le matériau donne l'impression d'un léger écoulement en raison des très légères variations de la déformation mais celui ci ne s'écoule jamais dans un régime permanent. Á ce stade, la question de l'existence ou non d'un seuil d'écoulement dans les suspensions aqueuses de GX semblent donc être lié à la composition de la suspension. Pour des concentrations dans les régimes dilués ou semi-dilués dans lesquels la plupart des études de la littérature ont généralement été réalisées [11; 12; 16; 30], la GX ne présente pas de seuil. En revanche pour le régime concentré moins exploré on retrouve bien des seuils d'écoulement comme Song et al. [20] ou Marcotte et al. [17]. Cependant on ne retrouve pas les mêmes valeurs de seuils de contrainte qui sont plus grands d'un ordre de grandeur dans leurs cas. Deux éléments pourraient à priori expliquer ces différences, le fait que nous ne travaillons pas avec des même grades GX et/ou la différence des protocoles de préparation. La dernière hypothèse reste assez difficile à soutenir étant donnée, qu'une bonne agitation et une bonne hydratation suffisent pour obtenir un mélange homogène de GX qui est soluble dans l'eau. Puisque ces deux opérations essentielles se retrouvent dans les différentes préparations on pourrait y voir essentiellement un impact du grade de GX.

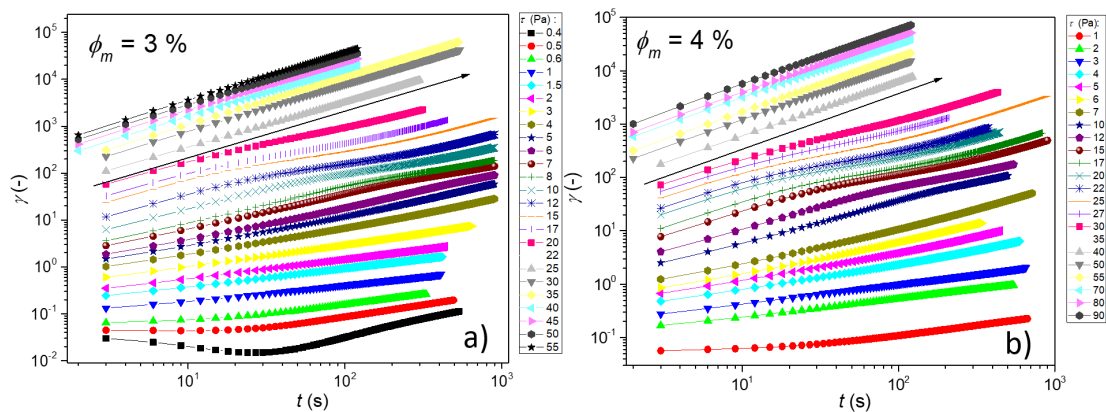


FIGURE 6.7 – Tests de fluage (déformation en fonction du temps pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions aqueuses de GX à une température de 25°C pour des grandes concentrations a)  $\phi_m = 3\%$  et b)  $\phi_m = 4\%$ . La flèche est une droite de pente 1 permettant de repérer l'établissement d'un écoulement stationnaire.

On désire maintenant visualiser de manière plus nette, les effets intrigants dans les fluages de changement de pente pour la gamme de contraintes intermédiaires (4 Pa

$\leq \tau \leq 22$  Pa pour  $\phi_m = 3\%$  et  $7 \text{ Pa} \leq \tau \leq 30$  Pa pour  $\phi_m = 4\%$ ). On choisit pour cela de représenter la viscosité apparente des matériaux en fonction de la déformation qu'ils ont subie (Figure 6.8). Cette représentation à l'avantage de donner les évolutions de la résistance à l'écoulement du matériau (viscosité) en fonction de l'état de la déformation totale qu'il a subie depuis que l'on a imposé la contrainte. Ceci permet d'avoir donc une idée de la situation en termes de mouvements relatifs des éléments de GX.

En adoptant cette représentation d'abord pour les faibles concentrations (0.2 et 0.5 %), on ne note rien de particulier sinon que les matériaux s'écoulent dans toute la gamme de contrainte, avec des légères évolutions temporelles de la viscosité (Figures 6.8a et 6.8b). Cela confirme donc l'analyse précédente. Avant de passer au cas des fortes concentrations 3 et 4%, on regarde une concentration intermédiaire 1% (Figure 6.8c) pour laquelle nous commençons à discerner un seuil avec les rampes en contraintes (Figure 6.5). On observe une augmentation importante de la viscosité aux faibles contraintes ( $\tau \leq 0.5$  Pa) et en même temps on ne dépasse pas une déformation critique ( $\gamma_c \approx 4$ ), cela correspond donc à un seuil d'écoulement. Au delà, le régime liquide est atteint plus ou moins instantanément en fonction de la contrainte, comme pour les deux concentrations précédentes.

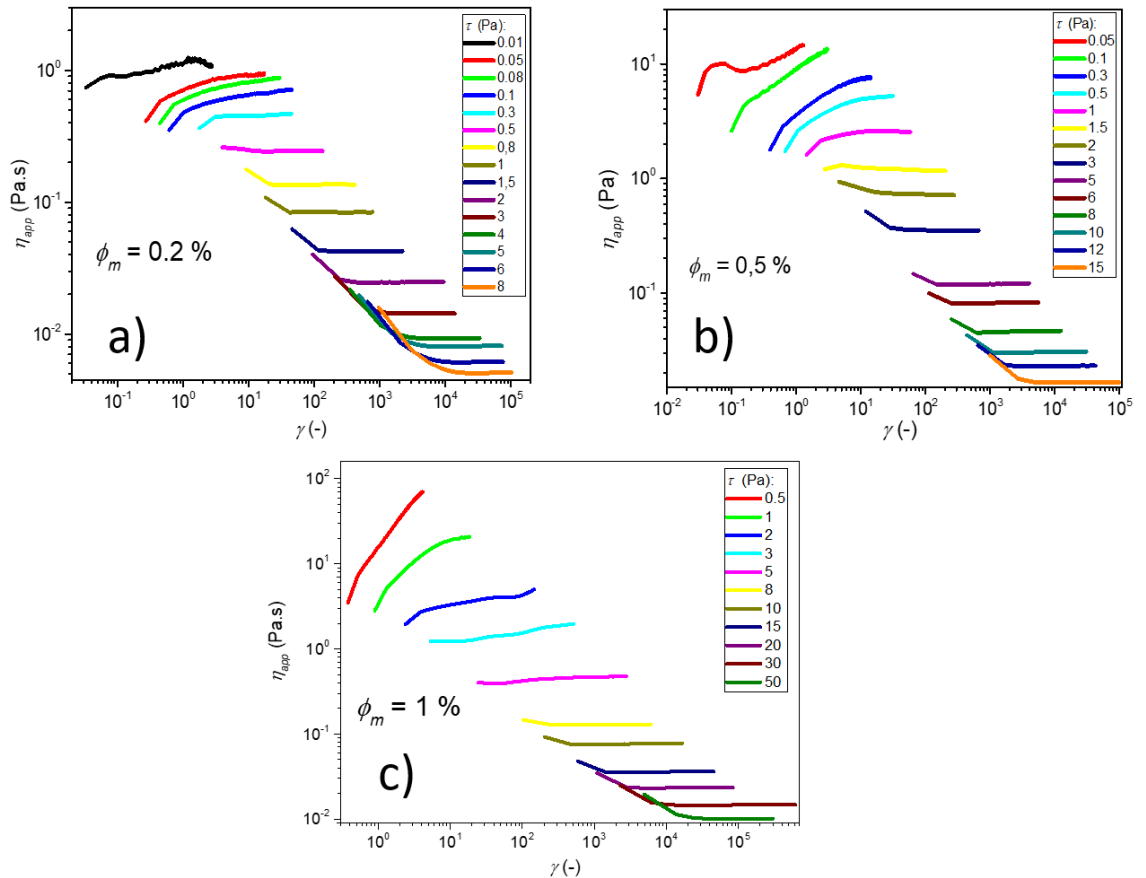


FIGURE 6.8 – Tests de fluage (viscosité apparente en fonction de la déformation pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions aqueuses de GX à une température de 25°C pour différentes concentrations : a)  $\phi_m = 0.2\%$ , b)  $\phi_m = 0.5\%$  et c)  $\phi_m = 1\%$ .

À 3 et 4% (Figure 6.9), de même que pour 1% mais pour des contraintes plus importantes (respectivement 4 et 7 Pa), on observe la même augmentation importante

de viscosité. Mais l'effet le plus spectaculaire est la rhéopexie, c'est à dire l'augmentation de la viscosité apparente sous déformation pour certaine contraintes. Ce comportement

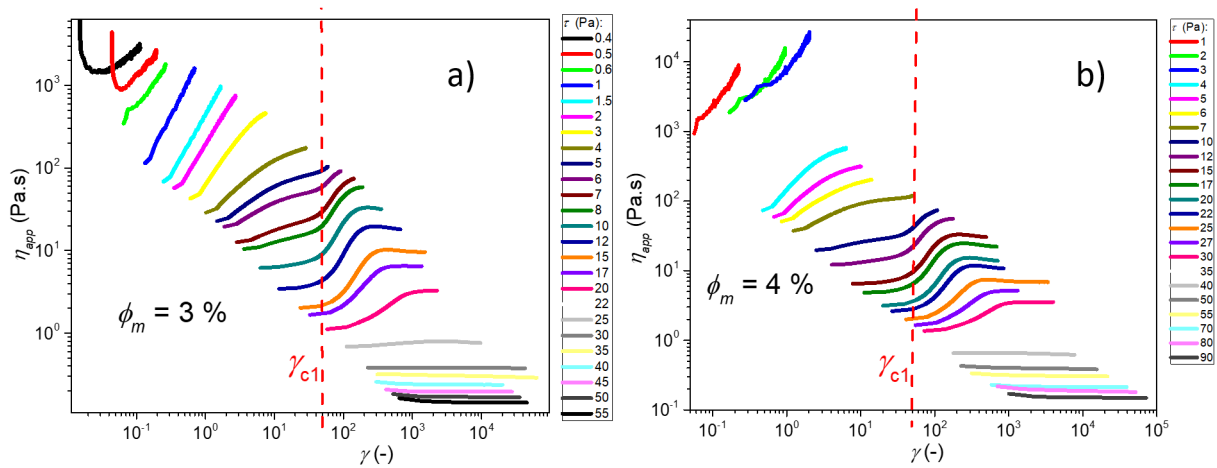


FIGURE 6.9 – Tests de fluage (viscosité apparente en fonction de la déformation pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions aqueuses de GX à une température de 25°C pour des concentrations élevées : a)  $\phi_m = 3\%$  et b)  $\phi_m = 4\%$ .

« rhéopectique » est d'autant plus surprenant qu'il se produit pour des niveaux de contraintes intermédiaires (régime 2), entre ceux pour lesquels on soupçonne un arrêt si on attendait suffisamment longtemps (régime 1), et ceux pour lesquels on a un écoulement permanent quasiment instantanée (régime 3). Ainsi, le matériau s'est écoulé (déformé) largement avant cela. De plus ce saut dans la viscosité semble se produire autour d'une déformation critique identique pour 3 et 4% de l'ordre de  $\gamma_{c1} \approx 50$ . Le matériau s'étant largement déformé on peut supposer qu'il a été bien brassé, et donc il est difficile de considérer qu'il a eu une évolution intrinsèque au terme de cette déformation. On pourrait donc craindre le développement d'une hétérogénéité au sein du système qui viendrait fausser les mesures de rhéométrie classique. Afin de clarifier cela nous mesurons localement les propriétés de l'écoulement au moyen de l'IRM.

### 6.3.3 Profil de vitesse IRM et courbes d'écoulement

Nous mesurons les profils de vitesse des suspensions de GX ( $\phi_m = 3$  et 4%) à l'aide du dispositif IRM (Figure 2.10) décrit au chapitre 2. L'idée ici est de reconstruire à partir de ces mesures locales (Figures 6.10a et 6.11a), en chaque point de l'entrefer la courbe d'écoulement du matériau. Les matériaux insérés dans la géométrie Couette sont mélangés une seule fois et en début d'expérience, pendant 1 min à 60 trs/min afin de bien redisperser les suspensions dans la géométrie. Le protocole de mesure des profils de vitesse est le suivant : on impose au matériau initialement au repos une vitesse pendant 15 min et on mesure un profil de vitesse toutes les 1 minutes. Nous avons essayé de balayer une gamme de vitesses suffisamment large pour obtenir des profils dans les trois régimes d'écoulement mis en évidence précédemment (Figure 6.8). Le temps minimal pour réaliser un profil de vitesse avec le dispositif IRM de Bruker étant de 1 min minimum, l'impact du changement de pente des courbes de fluage du régime 2 des suspensions concentrées de GX sur les profils de vitesse n'a hélas pas pu être capturé. Nous montrons donc ici les profils de vitesse en régime stationnaire (moyennés



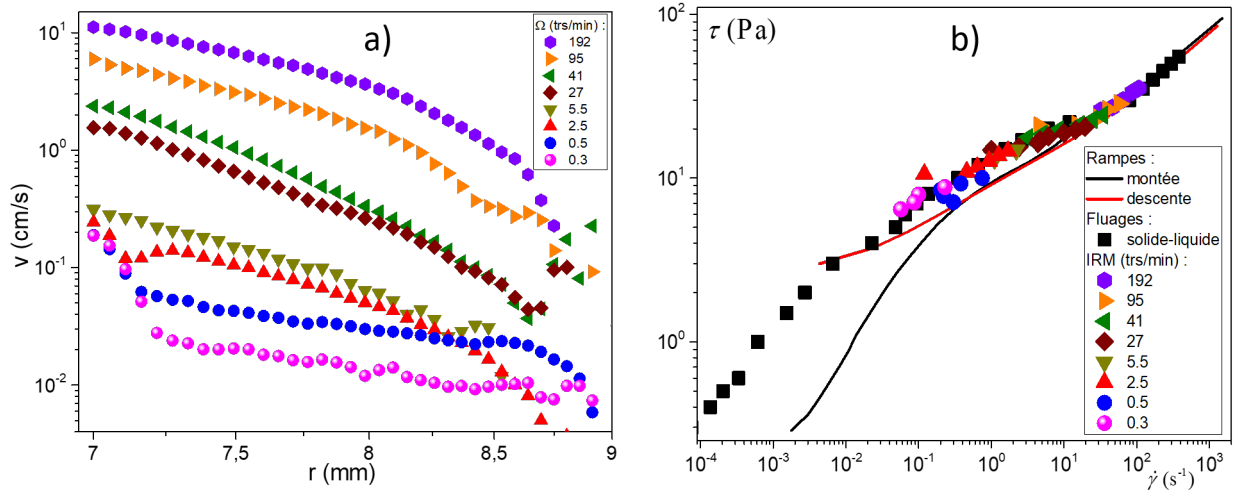


FIGURE 6.10 – a) Profils de vitesse IRM en géométrie Couette pour différentes vitesses de rotation allant de 0.3 à 192 trs/min, d’une suspension aqueuse de GX à  $\phi_m = 3\%$ . b) Courbes d’écoulements issues des profils de vitesse de l’IRM, des tests de fluage et des rampes en contraintes précédentes.

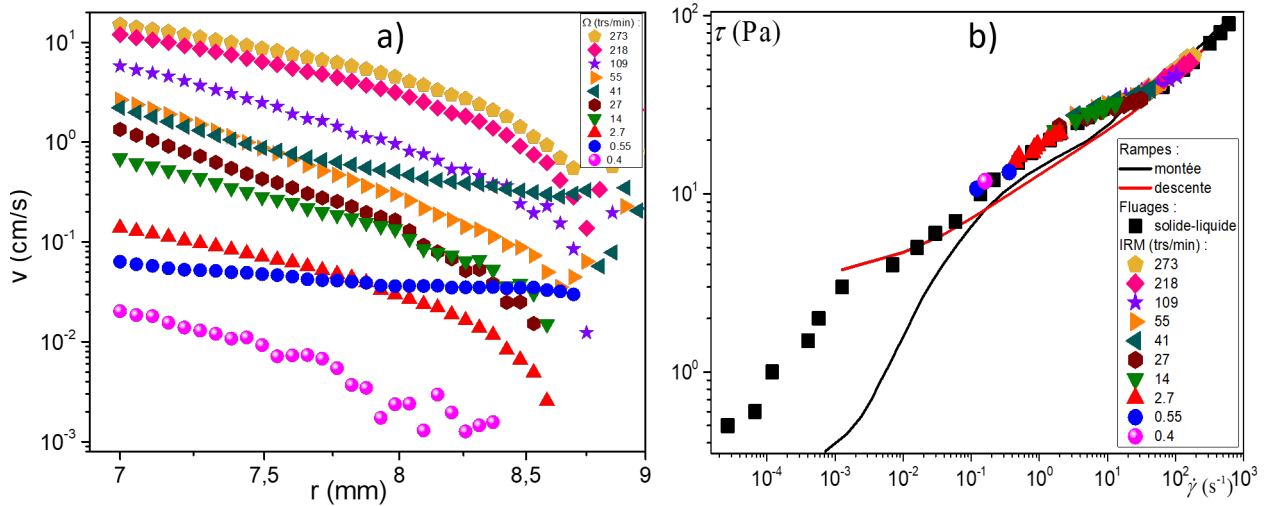


FIGURE 6.11 – a) Profils de vitesse IRM en géométrie Couette pour différentes vitesses de rotation allant de 0.4 à 273 trs/min, d’une suspension aqueuse de GX à  $\phi_m = 4\%$ . b) Courbes d’écoulements issues des profils de vitesse de l’IRM, des tests de fluage et des rampes en contraintes précédentes.

spatialement et temporairement) à défaut de capturer les effets transitoires du régime 2.

Aux très faibles vitesses, les profils de vitesse sont assez bruités. En augmentant la vitesse de rotation du cylindre intérieur on obtient des profils de vitesse de mieux en mieux résolus. De plus, au niveau de la paroi extérieure, les profils sont assez bruités (Figures 6.10a et 6.11a). Les matériaux se comportent donc comme des fluides à seuil simples, s’écoulant aux petites vitesses dans l’entrefer en présentant une zone non-cisaillée assez petite au niveau de la paroi externe immobile et une zone cisaillée dans le reste de l’entrefer à partir du cylindre interne. Nous déduisons des profils de vitesse les gradients de vitesse locaux à partir de l’équation 2.7. On rappelle que le rhéomètre de l’IRM ne permet pas de mesurer directement le couple. Afin de mesurer les contraintes correspondantes, nous imposons donc les mêmes vitesses dans une géométrie de Couette

identique avec un rhéomètre standard. Ceci nous permet de reconstruire les courbes d'écoulement locales contrainte en fonction de gradient de vitesse en chaque point de l'entrefer pour toutes les vitesses étudiées.

Les courbes d'écoulement obtenues à partir des trois tests différents (rampe en contrainte, tests de fluage en stationnaires et profil de vitesse IRM) sont tracées sur les mêmes graphes (Figures 6.10b et 6.11b). On note de prime abord, un très bon accord entre les courbes d'écoulement issues de l'IRM et celles des tests de fluage, qui se superposent. Les courbes d'écoulement obtenues localement permettent donc de valider, les mesures macroscopiques réalisées à l'aide de la géométrie cône-plan et d'écarter d'éventuels artefacts lors des mesures macroscopiques. En revanche, les deux courbes d'écoulement mentionnées précédemment, présentent un comportement assez différent de celles obtenues à partir des rampes en contrainte. En effet, si pour les gradients de vitesse élevées ( $\dot{\gamma} \geq 10 \text{ s}^{-1}$ ) on a une complète superposition des différentes courbes d'écoulement, en dessous (entre  $\approx 10^{-1}$  et  $10 \text{ s}^{-1}$ ) on a une sorte de « bifurcation » des courbes d'écoulements. Cette zone correspond au second régime, dans lequel on observe des effets transitoires assez importants, marqués par un ralentissement de l'écoulement et une évolution spectaculaire de la viscosité apparente (Figure 6.8). Ici donc, la différence entre les tests de fluage et les profils de vitesse IRM avec les rampes de contrainte, résulte essentiellement du fait que les premières sont dans le régime stationnaire du matériau tandis que pour les dernières étant donné la durée relativement courte de la rampe par rapport aux nombres de points balayés, les mesures sont réalisées dans le régime transitoire.

Les tests à l'IRM permettent donc de confirmer le comportement rhéopexique très singulier des suspensions aqueuses concentrées de GX observé en rhéométrie classique. Il semble donc que ce comportement ne résulte pas d'artefacts des dispositifs de mesure, mais est bien une propriété intrinsèque des matériaux. Dans la suite, nous poursuivons l'étude de nos matériaux essentiellement au moyen de la rhéométrie classique, qui est suffisante ici pour étudier à priori complètement et en toute sécurité les différentes propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de GX.

Nous avons mis en évidence des propriétés remarquables de rhéopexie, c'est à dire de structuration sous écoulement dans les suspensions aqueuses concentrées de GX. Un tel comportement autant que nous le sachions n'a jamais été rapporté dans les études sur les suspensions de GX qui se limitent généralement à l'étude des systèmes dilués ou semi-dilués, en rhéométrie dynamique (oscillatoire) et/ou via des rampes de gradient de vitesse. Les propriétés en écoulement sont mesurées au moyen de procédures ne permettant pas de garantir l'étude dans le régime stationnaire de la suspension [17; 20; 28; 31]. Nous avons donc dans ce qui précède, clarifié les propriétés de seuil et d'écoulement à l'aide de trois procédures différentes (rampes en contraintes, fluage et mesure de profils de vitesse à l'IRM). Les mesures de fluage et les profils de vitesse IRM, deux méthodes très robustes, ont permis de valider l'existence du comportement rhéopexique et dans le même temps d'écarter d'éventuels artefacts liés à la géométrie, ou à la présence d'hétérogénéités. Toutefois jusqu'ici nous n'avons fait qu'observer ce phénomène sans pouvoir donner une explication sur l'origine physique d'un tel comportement. Il est connu que le comportement macroscopique d'une suspension résulte de l'interaction de la microstructure avec le fluide suspendant. Dans la section suivante, au moyen de tests en oscillatoire nous sondons mécaniquement la microstructure des suspensions aqueuses de GX, afin de mesurer les propriétés viscoélastiques et dans



le même temps repérer d'éventuels indices sur les évolutions structurales susceptibles d'expliquer les propriétés d'écoulement.

## 6.4 Mesures des propriétés viscoélastiques des suspensions aqueuses de gomme de xanthane

Dans un premier temps, nous réalisons des tests de balayage en déformation (entre  $5 \times 10^{-3}$  et 10) afin d'avoir une idée des domaines linéaires, défini comme la gamme de déformations pour laquelle  $G'$  est indépendant de la déformation. On réalise ces tests pour différentes concentrations de GX (Figure 6.12) avec  $f = 1$  Hz et comme précédemment, avant chaque test nous précisailons le matériau pendant 1 min à  $100 \text{ s}^{-1}$  et imposons un repos de 10 s. On remarque qu'en dehors de  $\phi_m = 0.2\%$  où le  $G''$

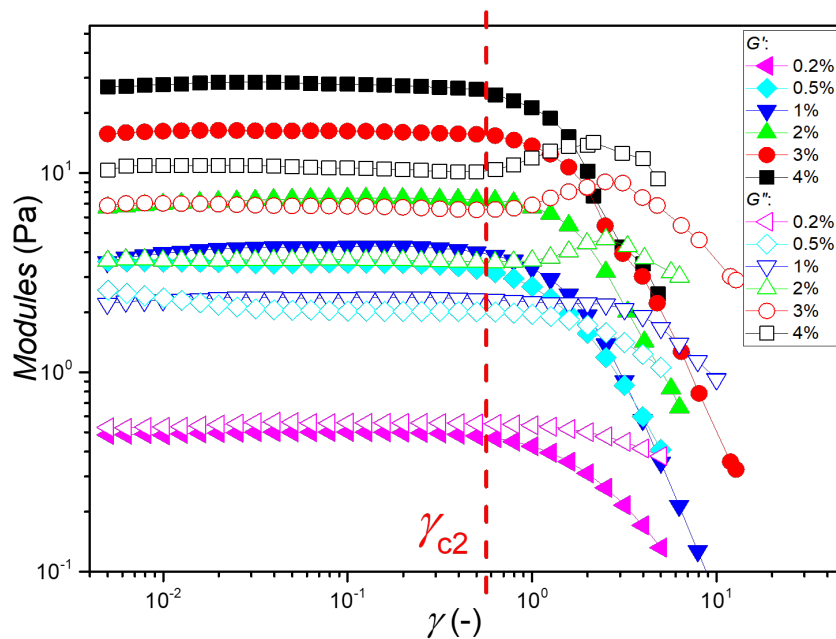


FIGURE 6.12 – Test de balayage en déformation pour différentes concentrations des suspensions de GX à une température de 25 °C et une géométrie cône-plan.

est légèrement supérieure au  $G'$  sur toute la gamme des déformations, pour toutes les autres concentrations on a des allures de  $G'$  et  $G''$  classiques des fluides à seuil : un domaine linéaire où  $G'$  est constant et supérieur à  $G''$  (comportement essentiellement solide), puis un croisement des  $G'$  et  $G''$  et  $G'' > G'$  (comportement essentiellement liquide). La déformation critique au sortir du régime linéaire est quasiment la même pour toutes les concentrations  $\gamma_{c2} \approx 0.5$ , ce qui est assez significatif en comparaison aux fluides à seuil standards, mais plutôt classique lorsqu'on considère la rhéologie des suspensions de polymères qui sont en général très élastiques. On peut également noter au passage, l'augmentation de  $G'$  et  $G''$  avec la concentration en GX.

Revenons au cas où  $\phi_m = 0.2\%$ , on peut supposer que la suspension est tellement diluée que le comportement global se rapproche essentiellement du comportement visqueux du fluide suspendant d'où  $G'' > G'$ . Toutefois il nous faut rester prudent par rapport à cela et nous souvenir que si dans les fluides à seuils classiques comme les colloïdes, les gels, ou les émulsions les propriétés viscoélastiques dépendent très peu de la fréquence de sollicitation ce n'est en général pas le cas des suspensions de polymères

où l'on note des évolutions significatives des modules avec la fréquence. Or ici nos tests de balayage en déformation ont été réalisés à une fréquence donnée, il nous faut donc réaliser des balayages en fréquence (on garde la même histoire d'écoulement) dans le domaine linéaire (d'où l'importance tout de même du balayage en déformation) afin d'explorer les réponses des suspensions de GX aux différentes périodes de sollicitations (Figure 6.13).

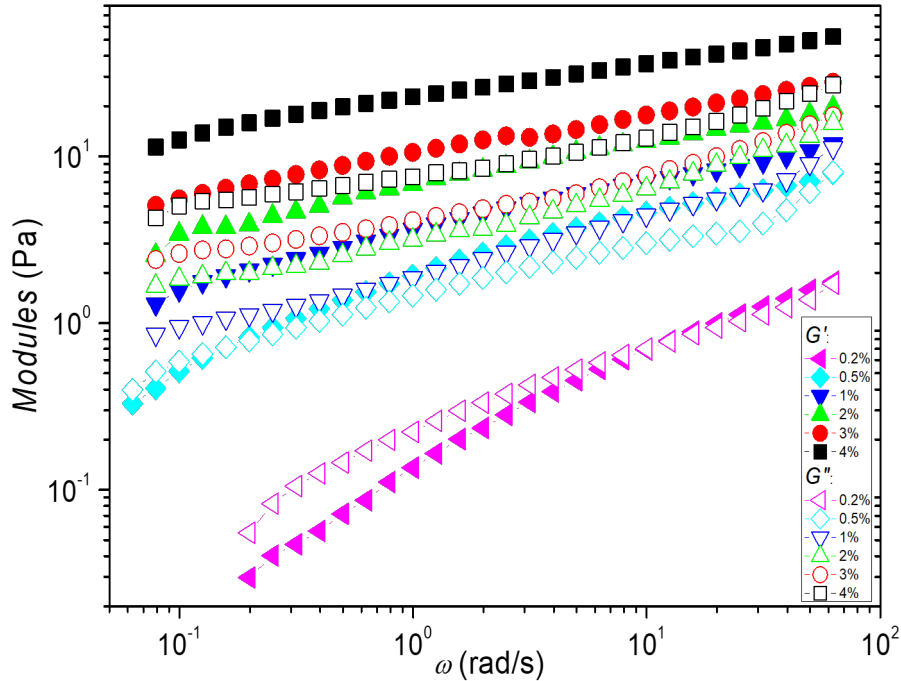


FIGURE 6.13 – Test de balayage en fréquence (entre  $\approx 6 \times 10^{-2}$  et 60 rad/s) pour différentes concentrations des suspensions de GX à une température de 25°C et une géométrie cône-plan.

Les tests de balayage en fréquence sont assez standards dans l'étude des suspensions de polymère. En revanche les résultats observés avec la GX, une solution macromoléculaire (Figure 6.13), ne sont pas standards pour ce genre de tests. En effet, excepté pour les régimes très dilués ( $\phi_m \leq 1\%$ ), il est remarquable de voir que (i) le  $G'$  et le  $G''$  augmentent de manière relativement faible en vérifiant toujours (ii)  $G' > G''$  sur toute la gamme de fréquence considérée. Ces comportements contrastent significativement avec celui des solutions macromoléculaires standards (gomme de guar, gomme de caroube,...), où l'on note en général et pour des concentrations assez similaires des évolutions significatives des modules avec la fréquence (de l'ordre de plusieurs décades) et un comportement visqueux ( $G'' > G'$ ) aux temps longs (faibles fréquences) puis élastique ( $G'' < G'$ ) aux temps très courts (grandes fréquences)[10; 11]. Ce comportement de la plupart des solutions macromoléculaires est souvent associé à une conformation en pelote des éléments de la macromolécule enchevêtrés les uns les autres sans interactions spécifiques [10]. Il paraît alors fortement probable que de telles différences résultent essentiellement de la configuration différente des éléments de la GX, qui comme rappelé dans le chapitre 2, serait plus rigide et ordonnée. D'autre part, le comportement visco-élastique des suspensions aqueuses de GX se distingue aussi de celui des gels et/ou des fluides à seuil. Dans les gels et les fluides à seuil, on observe généralement que  $G' > G''$  et que le  $G'$  ne dépend quasiment pas de la fréquence [11; 32] tandis que les suspensions

de GX présentent une légère augmentation de  $G'$  et  $G''$  avec la fréquence. En raison de ce comportement intermédiaire entre les solutions macromoléculaires et les gels ou les fluides à seuil, il a été suggéré que les suspensions de GX sont des « gels faibles » possédant une structure 3D à priori ténue [10; 11; 33].

En revanche pour  $\phi_m = 0.2$  et  $0.5\%$  on semble retrouver un comportement à priori similaire aux solutions macromoléculaires. Il paraît assez difficile de conclure quant au rôle éventuel de la conformation des éléments de GX, étant donné que la solution est diluée, on peut néanmoins conclure que les propriétés viscoélastiques des suspensions de GX présentent deux comportements distincts en fonction de la concentration. On a pour  $\phi_m > 0.5\%$  (régime concentré), un comportement à la frontière des fluides à seuil et des solutions macromoléculaires, et pour  $\phi_m \leq 0.5\%$  (régime dilué et semi-diluée) [34] un comportement similaire à ceux des solutions macromoléculaires. Ce dernier, en raison des faibles modules mesurés reste toutefois difficile à explorer avec le rhéomètre. Dans les sections suivantes, nous nous limiterons à la gamme de concentrations  $\phi_m > 0.5$ , pour laquelle les propriétés viscoélastiques et d'écoulement des suspensions de GX sont originales.

## 6.5 Impact de la physico-chimie sur les propriétés d'écoulement et viscoélastiques

Dans les sections précédentes, nous avons pu établir que les suspensions de GX, pour  $\phi_m \geq 1\%$  possédaient des comportements viscoélastiques et d'écoulement assez originaux. La particularité des propriétés viscoélastiques des suspensions de GX, est généralement attribuée à une conformation à priori rigide et ordonnée des éléments de GX différente de la conformation en pelote classique des macromolécules. La question que nous nous posons ici, est « dans quelle mesure cette conformation des éléments de GX est elle responsable des phénomènes de rhéopexie que nous observons en écoulement ? ». Afin de tenter de répondre à cette question, en l'absence de moyen de visualisation directe de la conformation exacte à l'échelle des éléments de GX (on rappelle au passage que la conformation exacte des éléments de GX ne fait pas l'unanimité), nous utilisons des moyens indirects pouvant potentiellement modifier cette conformation et dans ce cas amplifieraient éventuellement les observations présentes ou généreraient des résultats différents. L'ajout de sel ou une histoire en température différente constitue de très bon moyens physico-chimiques pour modifier la conformation et/ou la configuration des éléments d'une solution de polymères. C'est ce que nous faisons dans cette section en étudiant les propriétés d'écoulement et viscoélastiques des suspensions de GX pour différentes concentrations en sel ( $\text{CaCl}_2$ ) et différentes histoires en température.

### 6.5.1 Impact de la concentration en $\text{CaCl}_2$

Nous considérons deux concentrations en sel,  $[\text{CaCl}_2] = 15$  et  $29$  mM. On conserve la même histoire avant chaque test que celles des sections précédentes, c'est à dire cisaillement  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  et un temps de repos  $t_w = 10$  s. Les résultats des tests de balayage en fréquence (mesure des propriétés viscoélastiques) et de rampe en contrainte (seuil et propriétés d'écoulement) sont présentés sur les figures 6.14 et 6.15 respectivement. Nous observons globalement les mêmes tendances des propriétés viscoélastiques (Figure 6.14), que pour les suspensions sans sel, i.e.,  $G' > G''$  sur toute la gamme des fréquences et une augmentation simultanée de  $G'$  et  $G''$  avec la fréquence. Cependant

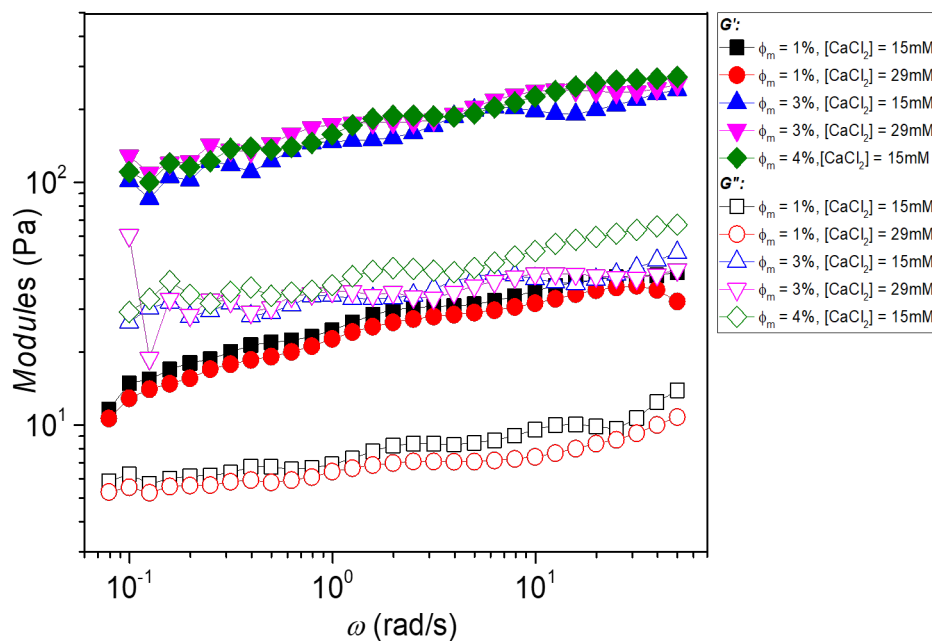


FIGURE 6.14 – Tests de balayage en fréquence (entre  $\approx 6 \times 10^{-2}$  et 60 rad/s) pour différentes concentrations des suspensions de GX et de  $\text{CaCl}_2$  à une température de 25°C réalisés avec une géométrie cône-plan.

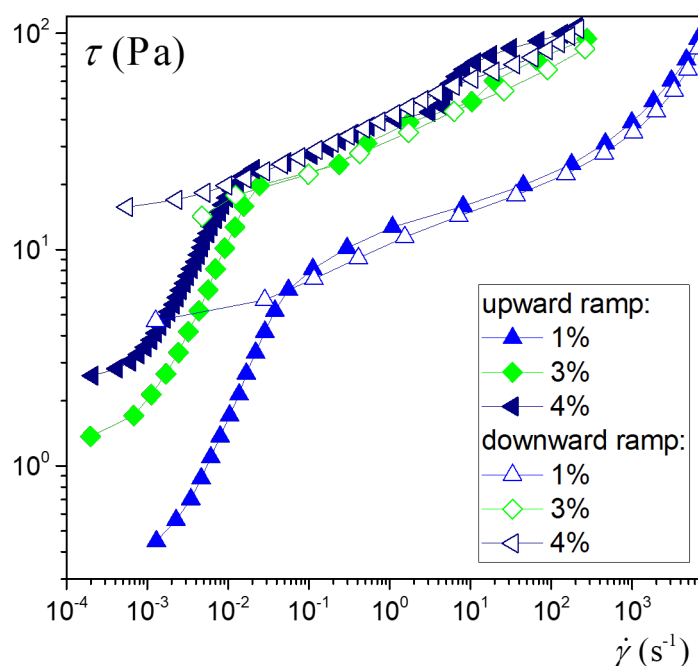


FIGURE 6.15 – Ramps en contraintes pour différentes concentrations massiques des suspensions aqueuses de GX et  $[\text{CaCl}_2] = 15\text{mM}$  à une température de 25°C réalisées avec une géométrie cône-plan. Les ramps croissantes sont représentées avec des symboles pleins tandis que les décroissantes avec des symboles vides.

on note une augmentation assez spectaculaire des valeurs de  $G'$  avec l'ajout de sel, le  $G'$  étant quasiment multiplié par 10 pour les différentes concentrations de GX. D'autre

part on remarque que les propriétés viscoélastiques à 15 et 29 mM sont quasiment identiques. C'est donc comme si au delà de 15 mM les propriétés du matériau avaient convergé vers un état final identique. En effet on peut voir sur la figure D.1 en annexe que les courbes d'écoulement à 29 mM qui ne sont pas représentées pour des raisons de clarté sur la figure 6.15 sont aussi identiques aux courbes d'écoulement à 15 mM.

En ce qui concerne l'impact du  $\text{CaCl}_2$  sur les propriétés d'écoulement, on remarque un très léger hystérésis entre les rampes en montée et en descente. En revanche, la contrainte seuil augmente de manière significative, on passe d'une gamme de contrainte seuil comprises entre 0.5 et 6 Pa pour les suspensions sans sel à 4 et 18 Pa avec sel. De même la viscosité apparente ( $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ ), augmente de manière spectaculaire atteignant plus de 100 fois celle des suspensions de GX sans sel.

Ainsi l'ajout du  $\text{CaCl}_2$  a engendré des augmentations importantes des modules élastiques ( $G'$ ), des seuils ( $\tau_c$ ) et de la viscosité apparente ( $\eta$ ). Ces changements significatifs suggèrent donc d'importantes modifications à l'échelle de la microstructure telles que la conformation et/ou la configuration des éléments de GX. Même sans connaître la conformation exacte (hélice ou simple brin) des éléments de GX, mais en considérant uniquement leurs conformation rigides et ordonnées ainsi que leurs interactions dans le cadre simplifié de la théorie DLVO, un scénario assez simple en accord avec des éléments de la littérature émerge. La GX est un polysaccharide anionique, par conséquent en présence de sel divalent comme le  $\text{CaCl}_2$  dans de l'eau, les contre-ions de  $\text{Ca}^{2+}$  vont induire un écrantage de ses charges et une diminution de la longueur de Debye. La portée des interactions électrostatiques répulsives devient alors négligeable devant celles attractives de Van Der Waals (VdW). Les éléments de GX déjà dans une situation légèrement coincée en raison d'encombrements essentiellement stériques ( $\phi_m$  élevées) et sans interactions particulières, peuvent maintenant en présence du  $\text{CaCl}_2$  se coller les uns aux autres et former un réseau ayant une plus grande rigidité ( $G'$ ) et capable de supporter des valeurs de contraintes plus importantes avant de s'écouler ( $\tau_c$ ). L'ajout de sel, en diminuant les répulsions électrostatiques entre éléments de GX, a changé la configuration ou l'organisation spatiales des éléments de GX qui maintenant forment un réseau beaucoup plus rigide au repos. Cependant cela n'explique pas directement l'augmentation spectaculaire de la viscosité apparente sous écoulement des suspensions de GX contenant du  $\text{CaCl}_2$ .

Le fait que la viscosité apparente soit environ 100 fois plus importante que celle des suspensions sans sel, suggère à priori une augmentation significative du volume hydrodynamique des éléments de GX. En effet, si nous considérons le réseau formé au repos suite à l'ajout du  $\text{CaCl}_2$ , on peut considérer que localement nous avons des agrégats de GX reliés entre eux par des interactions attractives de VdW. Par conséquent, lorsque par application d'une contrainte telle que  $\tau \geq \tau_c$ , le réseau se brise et que la suspension s'écoule, il est alors probable que nous n'ayons plus des éléments de GX en suspension mais des agrégats de GX de volume hydrodynamique beaucoup plus important. Ceci augmenterait donc significativement la viscosité apparente de la suspension. L'ajout du  $\text{CaCl}_2$ , ici impacte la conformation des éléments de GX en créant des agrégats de tailles beaucoup plus grandes.

Finalement, l'augmentation du module élastique ( $G'$ ), de la contrainte seuil ( $\tau_c$ ) et de la viscosité apparente ( $\eta_{app}$ ) en présence de sel, reposent essentiellement sur le fait que les interactions répulsives électrostatiques deviennent négligeables devant les interactions attractives de VdW. Cela semble à priori confirmé par le fait qu'au dessus d'une certaine concentration en sel de 15 mM, nous n'observons pas de changement si-

gnificatif de ces propriétés. En effet, il est assez bien connu qu'au dessus d'une certaine concentration en sel, la charge de surface des particules atteint un plateau (voir chapitre 2), et donc la portée des interactions électrostatiques également. La configuration finale du réseau et des éléments de GX pour les concentrations en sel plus élevées est donc en moyenne la même.

L'impact du  $\text{CaCl}_2$  sur les propriétés viscoélastiques et d'écoulement revisités, nous nous intéressons à son impact éventuel sur le phénomène assez original de rhéopexie des suspensions aqueuses de GX. Cette étude est faite pour trois concentrations massiques de GX ( $\phi_m = 1, 3$  et  $4\%$ ) et à une concentration en sel fixée telle que  $[\text{CaCl}_2] = 15 \text{ mM}$  (Figure 6.16).

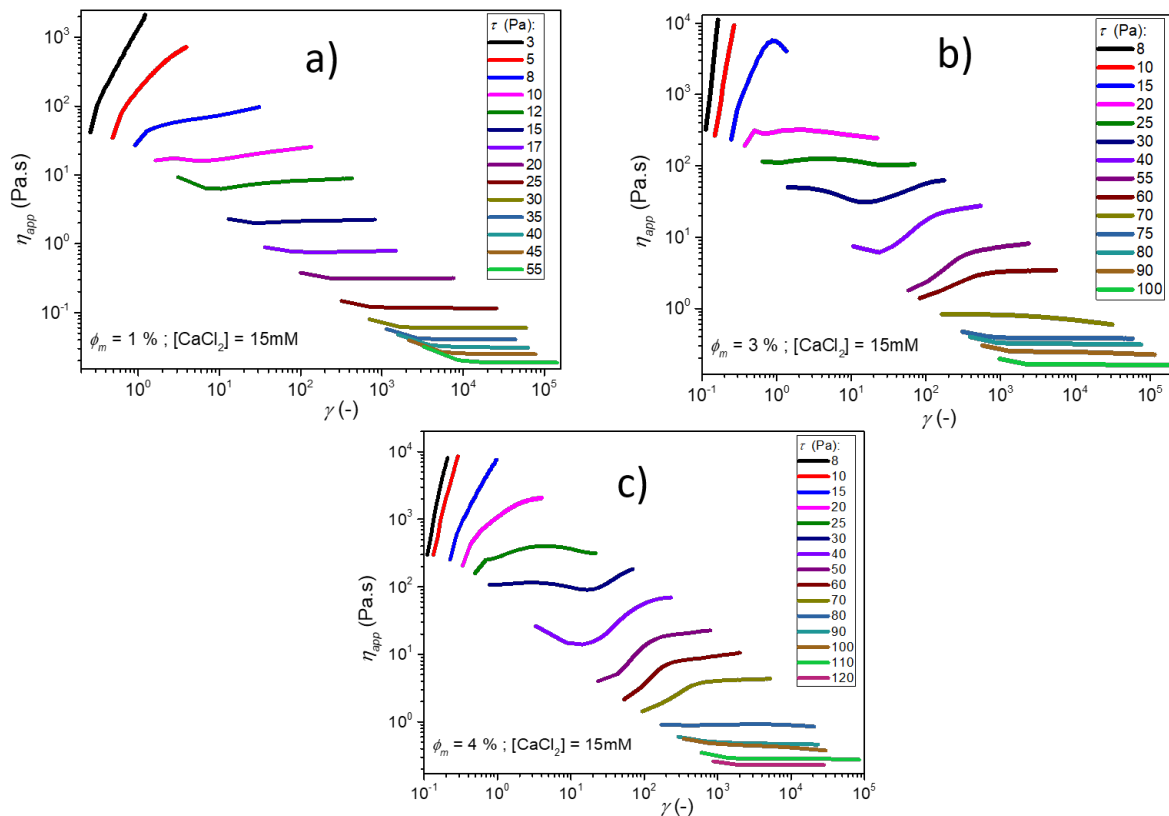


FIGURE 6.16 – Tests de fluage (viscosité apparente en fonction de la déformation pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions aqueuses de GX à une température de  $25^\circ\text{C}$  et  $[\text{CaCl}_2] = 15 \text{ mM}$  pour les concentrations a)  $\phi_m = 1\%$ , b)  $\phi_m = 3\%$  et b)  $\phi_m = 4\%$ .

Comme nous avons pu déjà le voir à l'aide des rampes en contraintes, le seuil et la viscosité apparente ont bien augmenté avec l'ajout du sel. Ce qu'il est en revanche intéressant de noter avec les tests de fluage, c'est que l'identification des valeurs de seuil de contrainte semble plus nettes pour les trois concentrations contrairement aux mêmes tests de fluages réalisés sur les suspensions de GX sans sel (Figure 6.9). On voit clairement que pour les contraintes en dessous des seuils d'écoulement, les déformations résultantes tendent vers des déformations finies. Si maintenant, nous considérons les effets rhéopectiques que nous avons observés pour certains niveaux de contraintes et pour  $\phi_m > 1\%$ , il est intéressant de remarquer d'une part que l'ajout de sel ne modifie pas le comportement à  $\phi_m = 1\%$  : aucune apparition de phénomène de rhéopexie et au dessus du seuil on tend rapidement vers le régime liquide. Il n'y a donc *a priori* pas de raison pour que, pour  $\phi_m < 1\%$  les tendances observées précédemment sans sel soient

changées. D'autre part, pour  $\phi_m > 1\%$  les valeurs de contrainte pour lesquelles nous observons un comportement rhéopectique sont légèrement translatées vers des valeurs de contrainte plus grandes.

Ainsi l'ajout de sel, n'a pas effacé le comportement rhéopectique aux concentrations élevées mais, probablement en raison de l'augmentation du seuil d'écoulement l'a seulement translaté vers des valeurs de contrainte plus élevées. Á ce stade, il parait assez difficile de relier de manière claire et directe les informations sur la microstructure suggérées précédemment au phénomène de rhéopexie observé macroscopiquement. Nous continuons donc dans ce qui suit, notre investigation de l'impact de la physico-chimie cette fois-ci via la température sur la microstructure et le phénomène de rhéopexie.

### 6.5.2 Impact de l'histoire en température

On regarde dans cette section l'impact de la température sur les propriétés viscoélastiques et d'écoulement des suspensions concentrées de GX ( $\phi_m > 1\%$ ) pour lesquelles nous observons un comportement rhéopetique en écoulement. Pour ce faire, nous faisons subir aux matériaux différentes histoires en température. Pour la plupart des tests réalisés on a le cycle suivant :  $25^\circ\text{C} + \text{test} \rightarrow 70^\circ\text{C} + \text{test} \rightarrow 25^\circ\text{C} + \text{test}$  (Figures 6.17a et 6.18). Nous avons imposé  $50^\circ\text{C}$  puis  $70^\circ\text{C}$  que dans deux cas, ceci lors des rampes en contraintes pour  $\phi_m = 3$  et  $4\%$  (respectivement les figures 6.17b et D.2 en annexe). Mais comme le montrent ces tests pour des températures inférieures à  $70^\circ\text{C}$  il n'y a quasiment pas d'impact de la température sur les propriétés rhéologiques. On précise par ailleurs, que pour limiter les effets de séchage et d'évaporation pouvant être importants à ces températures, nous utilisons des quantités plus importantes de matériaux et la géométrie Couette, en plus de l'éponge humidifiée recouvrant le couvercle anti-évaporation du rhéomètre.

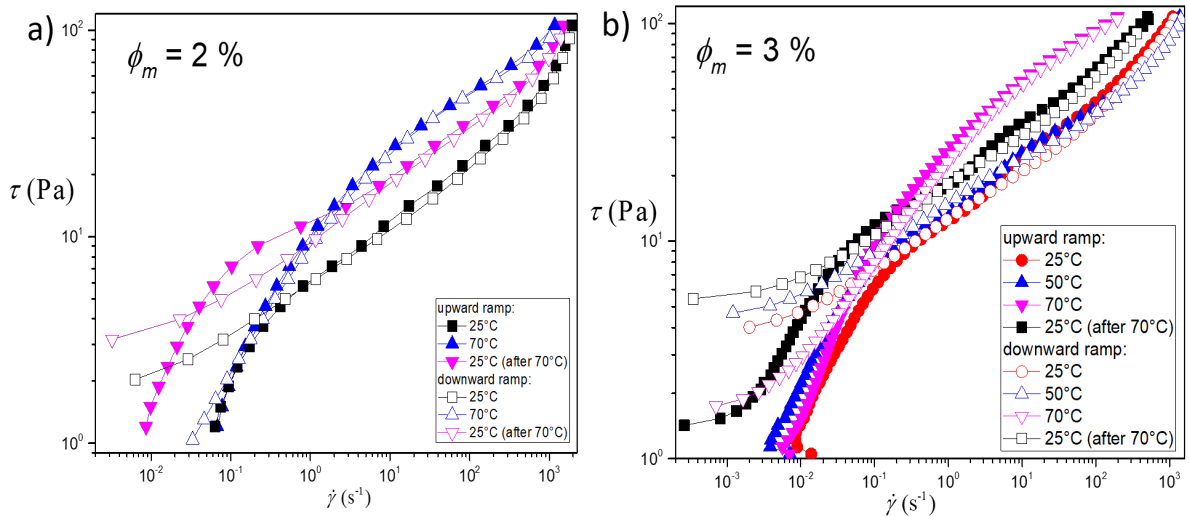


FIGURE 6.17 – Rampes en contraintes pour différentes histoires en température réalisées avec une géométrie Couette et pour les concentrations a)  $\phi_m = 2\%$  et b)  $\phi_m = 3\%$ .

Globalement jusqu'à  $50^\circ\text{C}$ , on observe donc les mêmes courbes d'écoulement (voir les figures 6.17b et D.2). En revanche au delà de  $70^\circ\text{C}$ , les propriétés d'écoulement et viscoélastiques changent assez radicalement. Á partir des courbes d'écoulement, on constate qu'en passant de  $25$  à  $70^\circ\text{C}$  la viscosité apparente augmente significativement



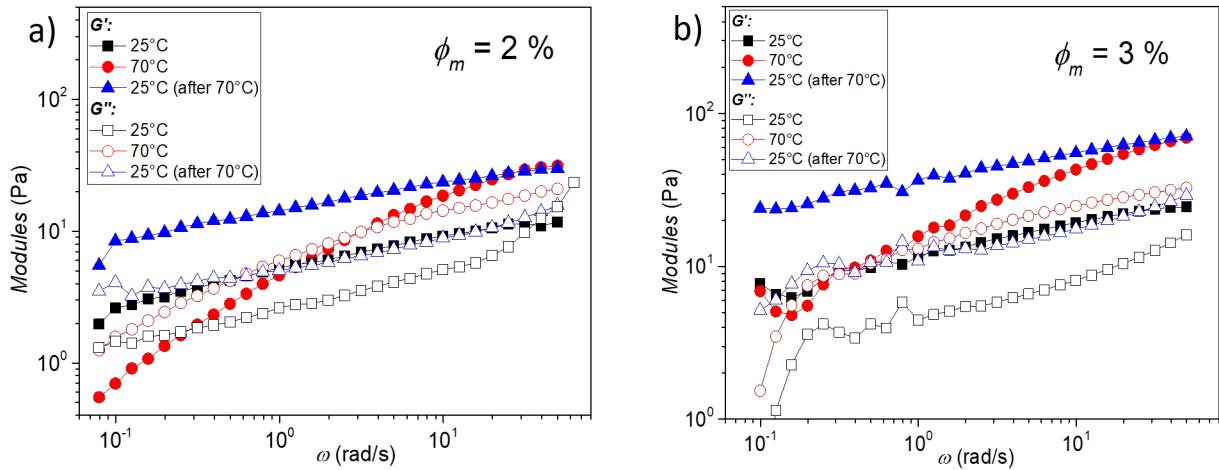


FIGURE 6.18 – Tests de balayage en fréquence (entre  $\approx 6 \times 10^{-2}$  et 60 rad/s) réalisés en géométrie Couette, pour différentes histoires en température et pour les concentrations a)  $\phi_m = 2\%$  et b)  $\phi_m = 3\%$ .

( $\approx 10$  fois plus grande) pour les valeurs de  $\dot{\gamma} > 10 \text{ s}^{-1}$ , tandis que la contrainte seuil diminue (voire même disparaît dans le cas  $\phi_m = 2\%$ ). Parallèlement, les propriétés viscoélastiques changent complètement, ainsi on passe d'un  $G' > G''$  à  $25^\circ\text{C}$  sur toute la gamme des fréquences à un comportement assez similaire au comportement classique des solutions macromoléculaires, i.e.,  $G' < G''$  aux temps longs et la situation opposée pour les temps courts. On note au passage que  $G'$  et  $G''$  sont globalement plus grands que ceux mesurés à  $25^\circ\text{C}$  (le  $25^\circ\text{C}$  sans histoire en température préalable). D'autre part, après avoir imposé  $70^\circ\text{C}$  quand on retourne à  $25^\circ\text{C}$  on note que les changements opérés sont irréversibles. En ce qui concerne les courbes d'écoulement on se retrouve en terme de viscosité apparente dans une situation intermédiaire entre le premier test à  $25^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ , tandis que le seuil est légèrement plus important que dans les deux cas précédents. Pour les propriétés viscoélastiques, on retrouve le comportement de la GX, où le  $G' > G''$  sur toute la gamme de fréquence mais avec un  $G'$  plus grand que dans les deux cas précédents.

L'impact de l'histoire en température sur les propriétés d'écoulement ( $\eta$ ) et viscoélastiques ( $G'$ ) des suspensions de GX, mais pour de plus faibles concentrations, a déjà été constaté dans la littérature [34]. Le scénario généralement admis, est l'existence d'une transition d'une conformation ordonnée vers une conformation plus désordonnée des éléments de GX. Cette transition dépend essentiellement d'une température dite de transition  $T_c$  qui varie autour de 60 - 80°C, en fonction du grade de GX utilisé. Comme évoqué dans le chapitre 2, à forte concentration en sel et/ou basse température, les éléments de GX en l'absence d'un traitement en température préalable existent sous forme ordonnés et rigides. C'est ce qu'on appelle la forme native. Quand la température est augmentée au dessus de  $T_c$ , les éléments de GX deviennent désordonnés et plus flexibles, c'est la forme dénaturée. Le désordre et la flexibilité sont assez caractéristiques des éléments de macromolécules (conformations en pelote) présentant un comportement plus standard, ce qui expliquerait donc qu'en adoptant une conformation qui s'en rapproche dans sa forme dénaturée, la GX présente aussi des propriétés viscoélastiques assez similaires. La flexibilité des éléments de GX, induit également un abaissement de la valeur du seuil de contrainte. Enfin, quand la température est à nouveau abaissée, le matériau retourne vers un nouvel état ordonné et rigide mais différent de la forme native. Le nouvel état est appelé forme renaturée.



Considérons maintenant l'impact éventuel, de l'histoire en température sur la rhéopexie des suspensions aqueuses de GX. On conserve la même histoire en température que pour les tests précédents mais cette fois pour des tests de fluage. On présente les résultats pour  $\phi_m = 2\%$  sur la figure 6.19.

Les constatations précédentes à partir des rampes en contrainte concernant l'augmen-

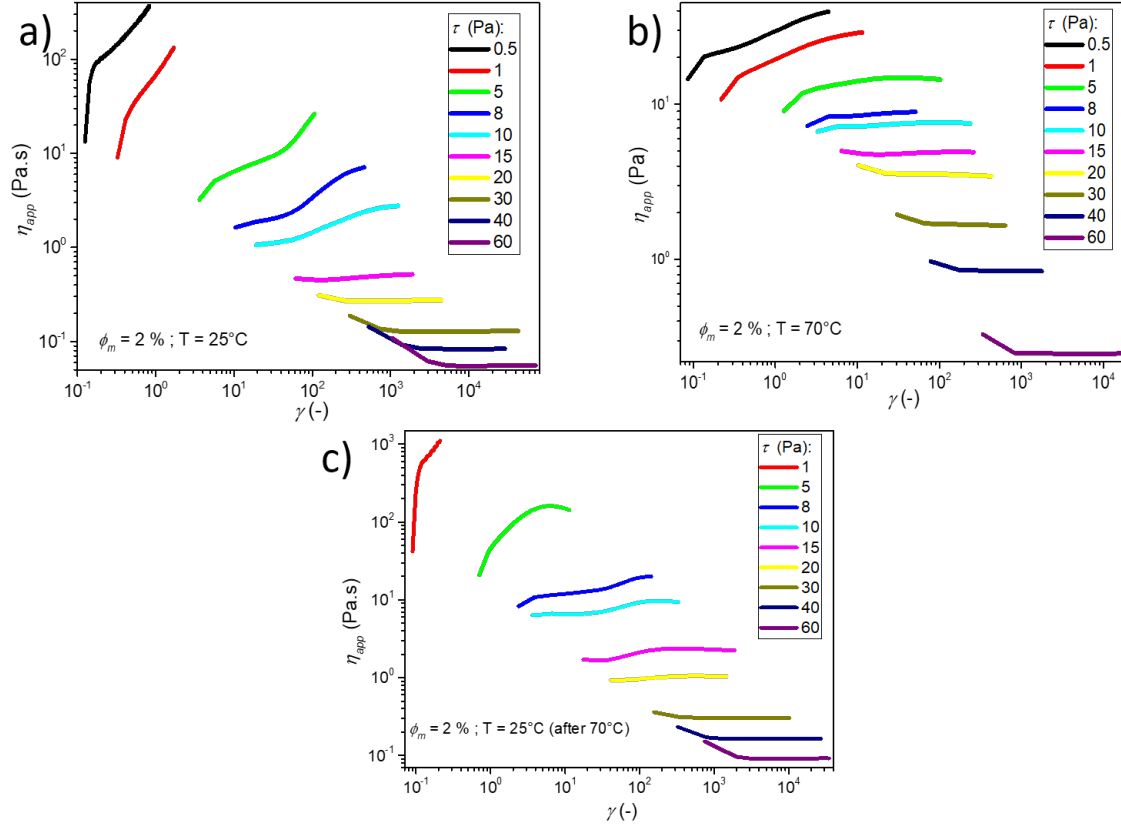


FIGURE 6.19 – Tests de fluage (viscosité apparente en fonction de la déformation pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions aqueuses de GX à  $\phi_m = 2\%$  et pour les températures a)  $25^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  b)  $70^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  et c)  $25^\circ\text{C}$ .

tation de la viscosité apparente à  $70^\circ\text{C}$  mais la baisse ou la disparition du seuil pour  $\phi_m = 2\%$  (Figure 6.19b) et le comportement intermédiaire quand on retourne à  $25^\circ\text{C}$  (Figure 6.19c), sont clairement confirmés par les tests de fluage. Par contre, il est intéressant de noter la disparition du comportement rhéopéctique, *i.e.*, des courbes en « S », suite à l'augmentation de la température (Figure 6.19b). Nous ne distinguons plus trois régimes mais un seul régime pour  $\phi_m = 2\%$  où le matériau s'écoule rapidement dans son régime stationnaire et deux régimes pour  $\phi_m = 4\%$  (voir la figure D.3 en annexe) où en dessous du seuil de contrainte le matériau ne s'écoule, et au dessus du seuil il s'écoule rapidement dans son régime stationnaire. Ainsi, au niveau de la température de transition le comportement rhéopéctique des GX disparaît. Par contre quand on retourne à  $25^\circ\text{C}$ , il réapparaît mais légèrement moins prononcé qu'initialement. Cet impact de la température sur le comportement rhéopéctique des suspensions aqueuses des GX, constitue un élément important donc dans la compréhension de l'origine de la rhéopexie, comme nous le montrons dans la discussion finale.

En ce qui concerne la GX, en plus de clarifier le comportement de fluide à seuil des suspensions aqueuses de GX les tests de fluage et de vélocimétrie IRM nous ont permis

de regarder l'état stationnaire et de mettre en évidence le comportement rhéopéctique, i.e., restructuration sous écoulement dans le régime concentrée ( $\phi_m > 1\%$ ) de ces suspensions. Ce comportement des suspensions concentrée de GX est assez original et n'a à notre connaissance jamais été rapporté dans la littérature, ou les différents auteurs [20][17] travaillant généralement avec des rampes en gradient de vitesse ne peuvent pas suivre les évolutions temporelles ni garantir l'établissement d'un état stationnaire de l'écoulement. On a ainsi observé durant les tests de fluage que dans le régime concentré, la GX présente trois domaines d'écoulement : un premier domaine où le matériau semble se déformer de manière finie, qui correspond au régime solide ; un second domaine où les déformations résultantes en fonction du temps changent de pente avant d'atteindre un écoulement stationnaire ; puis enfin le troisième domaine où l'état stationnaire de l'écoulement est rapidement atteint sans évolution temporelle particulière (Figure 6.9). Ce second domaine, est assez intrigant et résulte probablement de l'interaction de la microstructure singulière de la GX avec l'écoulement. En l'absence de consensus sur la conformation des éléments de GX et ne pouvant pas visualiser directement la microstructure, nous avons procédé de manière indirecte en nous intéressons à l'impact des paramètres physico-chimiques comme le sel (ou les ions en solution) et la température sur la microstructure, en suivant les évolutions des propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$ ) et d'écoulement ( $\tau_c$ ,  $\eta_{app}$ ).

### 6.5.3 Résumé et conclusion sur le comportement de la GX

Avant de discuter et conclure sur le comportement des suspensions aqueuses de GX, nous rappelons les principales observations :

- Les suspensions de GX présentent un comportement très rhéofluidifiant en écoulement et ce dès des concentrations relativement faibles ( $\approx 0.2\%$ ). Pour des concentrations massiques plus grandes  $\phi_m \geq 1\%$  en régime concentré elles présentent des contraintes seuils relativement faibles.
- Dans le régime concentré, les  $G'$  et  $G''$  varient très peu avec la fréquence (pente 1/3 en échelle logarithmique) et on a toujours  $G' > G''$  contrairement aux solutions de macromolécules standards. Le fait que  $G' > G''$  correspond à un comportement de gel ou fluide à seuil dans leur régime solide. Les variations de  $G'$  et  $G''$  avec la fréquence (quoique faibles pour la GX) sont caractéristiques des solutions de polymère. La GX est un « gel faible ».
- Dans le régime concentré des suspensions de GX, les expériences de fluage permettent de distinguer trois régimes en fonction des niveaux de contrainte : un premier régime en dessous du seuil de contrainte où le matériau se déforme de manière finie ; un second régime pour les très grandes contraintes où le matériau s'écoule rapidement dans son régime stationnaire ; et un troisième régime pour des niveaux de contraintes intermédiaires aux deux premiers régimes, dans lequel les suspensions s'écoulent pour un niveau de contrainte donné à une viscosité apparente pendant un certain temps, avant finalement de s'écouler dans son régime stationnaire à une viscosité apparente supérieure suite à une augmentation abrupte de la viscosité en fonction de la déformation décrivant une courbe en « S ». Le troisième régime correspond à la rhéopexie des GX, une « structuration » sous écoulement.
- Les profils de vitesse à l'IRM confirment le comportement rhéopéctique des suspensions de GX puisque la viscosité mesurée en régime permanent correspond

bien à celle mesurée en rhéométrie classique. Ceci permet d'écarter une origine du phénomène liée à des artefacts de mesure et le développement d'éventuelles hétérogénéités.

- La présence de sel augmente significativement le module élastique, le seuil de contrainte et la viscosité apparente. Le comportement rhéopectique n'est pas affecté, il se retrouve juste décalé vers des contraintes supérieures du fait de l'augmentation de la contrainte seuil.
- La température affecte les propriétés d'écoulement et viscoélastiques des suspensions à partir d'une certaine température  $T_c \approx 70^\circ\text{C}$ . À cette température, la viscosité augmente significativement, en revanche le seuil diminue et même disparaît pour les plus faibles concentrations du régime concentré. Le comportement rhéopectique disparaît également et les  $G'$  et le  $G''$  ont des évolutions similaires aux suspensions de macromolécules standards. En abaissant la température on trouve un nouvel état avec une viscosité apparente, un seuil de contrainte et des propriétés élastiques plus grandes que pour la même température mais sans une histoire préalable en température. En revanche la rhéopexie réapparaît, mais de façon moins prononcée. Les effets de la température sont irréversibles.

D'après ce qui précède, il est manifeste que les suspensions aqueuses de GX présentent des comportements très singuliers pour un polysaccharide. Certaines observations avaient déjà été constatées dans la littérature. Nous avons pour notre part voulu préciser la nature de fluide à seuil et le comportement en écoulement de ces suspensions.

Nous avons montrées que les suspensions de GX présentent un seuil de contrainte relativement faible dans le régime concentré ( $\phi_m \geq 1\%$ ). Ce seuil de contrainte nous l'attribuons à la nature rigide des éléments de GX et à des coincements entre eux pour les grandes concentrations (gène stériques) qui induisent ainsi un seuil de contrainte.

Concernant les propriétés en écoulement stationnaire, nous avons mis en évidence un comportement rhéopectique. Pour autant que nous sachions, ce comportement rhéopectique des suspensions concentrées de GX n'a jamais été rapporté dans la littérature. Nous nous sommes donc intéressés à ce comportement intrigant afin de déterminer son origine physique. Pour cela, en l'absence de moyens d'observation directe des éléments de GX pendant les expériences de rhéométrie, nous avons procédé indirectement en faisant varier des paramètres physico-chimiques (sel et température) afin de voir dans quelles mesures ceux ci impactent le comportement des suspensions de GX et en particulier le comportement rhéopectique.

La présence de sel qui induit des augmentations significatives des propriétés mécaniques, a pour effet essentiel sur la rhéopexie de la déplacer vers des gammes de contraintes plus élevées, ce qui est assez naturel puisque le seuil de contrainte a augmenté. Le sel induit des interactions attractives entre éléments de GX qui percolent et forment au repos un réseau plus résistant (augmentation importante du seuil de contrainte). En revanche, en écoulement ce réseau est brisé, mais localement on a la possible présence d'agrégats de volume hydrodynamique plus grand qu'un simple élément de GX (augmentation importante de la viscosité apparente). Donc en écoulement la présence de sel va agir essentiellement sur la forme des éléments de GX c'est à dire leur conformation. Or nous observons une déformation critique des suspensions de GX autour de 50 en l'absence de sel (Figure 6.9), et plutôt autour de 100 en présence de sel (Figure 6.16b et 6.16c). La présence en elle même d'une déformation critique

indépendamment de la concentration en particule suggère des potentiels effets géométriques, et cette augmentation de la déformation critique avec le sel renforce l'idée de l'impact de la conformation des éléments de GX sur la rhéopexie. En présence de sel ce serait des agrégats probablement beaucoup plus rigides (interactions attractives fortes puisque après la cassure du réseau ils subsistent encore) d'où *a priori* une augmentation globale de la déformation critique dans la suspension.

L'histoire en température conforte l'idée selon laquelle la rhéopexie résulte essentiellement de la conformation des éléments de la GX et/ou d'effets géométriques. En effet, à la température de transition, la rhéopexie disparaît. Or on a montré que la suspension de GX avait dans le même temps un comportement global qui devenait similaire à celui des macromolécules standards tant au niveau des évolutions des  $G'$  et  $G''$ , que de la diminution ou la disparition du seuil de contrainte. Les éléments de GX adoptent donc une conformation assez similaire à celle des macromolécules standards (conformation en pelote), c'est à dire deviennent plus désordonnés et flexibles. Cette grande flexibilité pourrait être à l'origine de la disparition la rhéopexie et la déformation critique qui lui est associée (Figure 6.19b), puisque soumis à un cisaillement simple les pelottes s'aligneraient dans la direction de la déformation de l'écoulement sans interaction particulière un peu comme les macromolécules standards.

À ce stade de notre réflexion, nous n'avons pas pu établir précisément l'origine physique et les mécanismes de la rhéopexie dans les suspensions aqueuses de GX. Toutefois nous avons montré que cela est étroitement lié à la conformation des éléments de GX, puisque leur modification par la température ou le sel a des répercussions directes sur le comportement rhéopexique. Des potentiels effets géométriques sont à explorer puisque le phénomène semble mettre en jeux des déformations critiques, mais pour le moment il est difficile de proposer un scénario reliant cela aisément aux différentes observations.

## 6.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux comportements singuliers en écoulement de deux polysaccharides : la GA et la GX. Nous avons montré que la GA contrairement aux autres polysaccharides présente sur une large gamme de contraintes, et pour des concentrations très élevées (jusqu'à 30%) le comportement simple d'un fluide newtonien, et de faibles augmentations de viscosité avec la concentration (100 fois celle de l'eau par exemple à 30%) (Figure 6.4). Pour la GX par contre nous avons observé un comportement rhéofluidifiant similaire à celui des polysaccharides traditionnels mais plus prononcé, la viscosité apparente décroît de plusieurs décades lorsque la contrainte augmente (voir figures 6.8 et 6.9). Dans les régimes dilué et semi dilué, la viscosité apparente aux faibles gradients de vitesse est très importante  $\approx 10^4$  fois celle de l'eau soit 100 fois celle de la GA à 30%, pour seulement 0.5% en GX. Dans le régime concentré ( $\phi_m > 1\%$ ) nous avons établi l'existence de seuils de contrainte faibles. Un comportement de la GX qui contraste significativement avec celui des polysaccharides standards, et qui est confirmé par des évolutions du module élastique particulières. Le  $G'$  est tel que  $G' > G''$  lors de balayages en fréquence sur toute la gamme de fréquence avec de légères évolutions de  $G'$  (une pente  $\approx 1/3$  en échelle logarithmique observable sur la figure 6.13) contrairement à celle, spectaculaire, des polysaccharides classiques. La GX a *a priori* un comportement intermédiaire entre les fluides à seuil et les polysaccharides standards, ce qui lui vaut l'appellation de « gel faible » [30; 35; 36].

Ces deux gommes possèdent donc des comportements aux « deux antipodes » de la famille des polysaccharides. Bien que les deux soient utilisées dans la formulation d'émulsions, elles ne répondent pas forcément aux mêmes attentes. La GA est plutôt utilisée comme tensioactif [37–39] permettant la bonne dispersion des gouttes d'huile dans l'eau sans modifier significativement sa viscosité. Tandis que la GX semble *a priori* être utilisée comme viscosifiant, et stabilisant dans les émulsions non concentrées sans avoir d'affinité particulière avec les gouttes d'huiles [36]. La GA s'avère donc être le candidat idéal pour la dispersion des particules de CB hydrophobes dans l'eau, puisque pour des faibles concentrations ( $\approx 3\%$ ) elle ne modifie pas significativement les propriétés visqueuses du fluide suspendant et au final donc très peu le comportement global de la suspension.

## Bibliographie

- [1] Eléonore Jouanny-bouyer. *Stabilisation d'émulsions d'intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides : exemples de la  $\beta$ -lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2014. 142
- [2] J.P. Gaïa, H. Desplanches, and J.L. Chevalier. Caractérisation rhéologique de quelques hydrocolloïdes d'exsudats végétaux. In *Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technologie*, pages 317–322. 1981. 142
- [3] P. A. William, G.O. Phillips, and R.C. Randall. Structure-function relationships of gum arabic. In D.J Phillips and P.A. Williams, editors, *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, pages 25–36. IRL Press at the Oxford University Press, Oxford, 1990. 142
- [4] Clément Saidou. *Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia**. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012. 142
- [5] Aarthy Palaniraj and Vijayakumar Jayaraman. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris*. *Journal of Food Engineering*, 106(1) :1–12, 2011. 142
- [6] G. Hublik. Xanthan gum. *Polymer Science : A Comprehensive Reference*, 10 Volume Set, 10 :221–229, 2012.
- [7] Louise C. Candido da Silva, Brenda N. Targino, Marianna M. Furtado, Miriam A. de Oliveira Pinto, Mirian P. Rodarte, and Humberto M. Hungaro. *Xanthan : Biotechnological Production and Applications*, volume 2020. Elsevier Inc., 2017. 142
- [8] G. Sworn. Xanthan gum. In G.O. Phillips and P.A. Williams, editors, *Handbook of Hydrocolloids : Second Edition*, pages 186–203. Woodhead Publishing, 2009. 142
- [9] Frédéric Renou, Odile Petibon, Catherine Malhiac, and Michel Grisel. Effect of xanthan structure on its interaction with locust bean gum : Toward prediction of rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 32(2) :331–340, 2013. 142

- [10] J.-L. DOUBLIER, J.-F. MAINGONNAT, and G. CUVELIER. Des sauces aux émulsions alimentaires. In P. Coussot and J.-L. Grossiord, editors, *Comprendre la Rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton*, pages 115–136. Edp scienc edition, 2002. 143, 158, 159
- [11] AGNES GIBOREAU, GÉRARD CUVELIER, and BERNARD LAUNAY. Rheological Behaviour of Three Biopolymer/Water Systems, With Emphasis on Yield Stress and Viscoelastic Properties. *Journal of Texture Studies*, 25(2) :119–138, 1994. 143, 151, 152, 158, 159
- [12] Alan Parker, Paul A Gunning, Kim Ng, Margaret M Robins, Systems Bio-industries Sanofi Bio-industries, and Food Ingredients Division. How does xanthan stabilise salad dressing?\*. *Food Hydrocolloids*, 9(4) :333–342, 1995. 143, 151, 152
- [13] Yunhong Cao, Eric Dickinson, and David J. Wedlock. Creaming and flocculation in emulsions containing polysaccharide. *Topics in Catalysis*, 4(3) :185–195, 1990. 143
- [14] Antonio Rodríguez, De Castro Abdelaziz, and Azita Ahmadi-sénichault Denis Bru-neau. Toward a New Method of Porosimetry : Principles and Experiments. *Transport in Porous Media*, 101 :349–364, 2014. 143
- [15] Antonio Rodríguez de Castro, Abdelaziz Omari, Azita Ahmadi-Sénichault, Sabine Savin, and Luis-Fernando Madariaga. Characterizing Porous Media with the Yield Stress Fluids Porosimetry Method. *Transport in Porous Media*, 114(1) :213–233, 2016. 143
- [16] P. J. Whitcomb and C. W. Macosko. Rheology of Xanthan Gum. *Journal of Rheology*, 22(5) :493–505, 1978. 143, 149, 150, 151, 152
- [17] Michèle Marcotte, Ali R.Taherian Hoshahili, and H. S. Ramaswamy. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34(8) :695–703, 2001. 143, 152, 156, 166
- [18] Mohamed Khodja. *Les fluides de forage : Etude Des performances et considérations environnementales*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008. 151
- [19] Antonio Rodríguez de Castro, Azita Ahmadi-Sénichault, and Abdelaziz Omari. Using Xanthan Gum Solutions to Characterize Porous Media with the Yield Stress Fluid Porosimetry Method : Robustness of the Method and Effects of Polymer Concentration. *Transport in Porous Media*, 122(2) :357–374, 2018. 143, 151
- [20] Ki Won Song, Yong Seok Kim, and Gap Shik Chang. Rheology of concentrated xanthan gum solutions : Steady shear flow behavior. *Fibers and Polymers*, 7(2) :129–138, 2006. 144, 149, 150, 152, 156, 166
- [21] J.L. Doublier and G. Cuvelier. Gums and hydrocolloids : Functional aspects. In Marcel Dekker, editor, *Carbohydrates in foods*, chapter 7, pages 283–318. New York, eliasson a edition, 1996. 145
- [22] Xiaobei Li, Yapeng Fang, Hongbin Zhang, Katsuyoshi Nishinari, Saphwan Al-Assaf, and Glyn O. Phillips. Rheological properties of gum arabic solution : From Newtonianism to thixotropy. *Food Hydrocolloids*, 25(3) :293–298, 2011. 148

- [23] Qi Wang, Walther Burchard, Steve W. Cui, Xiaoqing Huang, and Glyn O. Phillips. Solution properties of conventional gum arabic and a matured gum arabic (Acacia (sen) SUPER GUM). *Biomacromolecules*, 9(4) :1163–1169, 2008. 148
- [24] F. M. Goycoolea, E. R. Morris, R. K. Richardson, and A. E. Bell. Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. *Carbohydrate Polymers*, 27(1) :37–45, 1995. 148
- [25] A. M. Islam, G. O. Phillips, A. Sljivo, M. J. Snowden, and P. A. Williams. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 11(4) :493–505, 1997. 148
- [26] Christian Sanchez, Denis Renard, Paul Robert, Christophe Schmitt, and Jacques Lefebvre. Structure and rheological properties of acacia gum dispersions. *Food Hydrocolloids*, 16(3) :257–267, 2002. 148
- [27] X. Li, H. Zhang, Y. Fang, S. Al-Assaf, G.O. Phillips, and K. Nishinari. Rheological properties of gum Arabic solution : the effect of arabinogalactan protein complex (AGP). In John F Kennedy, Glyn O Phillips, and Peter A Williams, editors, *Gum Arabic*, pages 229–238. The Royal Society of Chemistry, 2012. 148
- [28] L. Zhong, M. Oostrom, M. J. Truex, V. R. Vermeul, and J. E. Szecsody. Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245 :160–170, 2013. 150, 156
- [29] Sanna Haavisto, Maria J Cardona, Juha Salmela, Robert L Powell, Michael J Mccarthy, Markku Kataja, and Antti I Koponen. Experimental investigation of the flow dynamics and rheology of complex fluids in pipe flow by hybrid multi-scale velocimetry. *Experiments in Fluids*, 58 :158, 2017. 150
- [30] A. B. Rodd, D. E. Dunstan, and D. V. Boger. Characterization of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 42(2) :159–174, 2000. 152, 168
- [31] Long Xu, Guiying Xu, Teng Liu, Yijian Chen, and Houjian Gong. The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions. *Carbohydrate Polymers*, 92(1) :516–522, 2013. 156
- [32] Guillaume Ovarlez and Xavier Chateau. Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 77(6) :1–14, 2008. 158
- [33] Allan H Clark and Simon B. Ross-Murphy. Structural and Mechanical Properties of Biopolymer Gels. *Advances in Polymer Science*, 83 :60–192, 1987. 159
- [34] Audrey Roy. *Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane*. PhD thesis, Université du Havre, 2017. 159, 164
- [35] J.O. Carnali. A Dispersed Anisotropic Phase as the Origin of the Weak-Gel Properties of Aqueous Xanthan Gum. *Journal of applied Polymer Science*, 43 :929–941, 1991. 168

- [36] J.-L. Doublier, J.-F. Maingonnat, and G. Cuvelier. Des sauces aux émulsions alimentaires. In *Comprendre la Rhéologie : De la circulation du sang à la prise du béton*, chapter 4, pages 116–136. Ulis, edp scienc edition, 2002. 168, 169
- [37] M. L. Jayme, D. E. Dunstan, and M. L. Gee. Zeta potentials of gum arabic stabilised oil in water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 13(6) :459–465, 1999. 169
- [38] Yasuki Matsumura, Chikako Satake, Masaaki Egami, and Tomohiko Mori. Interaction of gum arabic, maltodextrin and pullulan with lipids in emulsions. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 64(9) :1827–1835, 2000.
- [39] Brian F. McNamee, E. Dolores O’Riordan, and Michael O’Sullivan. Emulsification and Microencapsulation Properties of Gum Arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(11) :4551–4555, 1998. 169



# Conclusion et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse, était de comprendre et décrire le comportement rhéologique de solutions électrolytiques aqueuses chargées en noir de carbone et en cristaux de vanadium. Les particules colloïdales de noir de carbone et leurs interactions à courte portée dictent principalement le comportement macroscopique des suspensions. Elles sont composées d'ions vanadium dissous qui modulent la portée des interactions entre les particules de CB. La concentration des ions vanadium ainsi que la forme et la nature des cristaux de vanadium varient constamment dans ce système du fait des cycles électrochimiques qui induisent la dissolution et la recristallisation des cristaux. Par ailleurs, certaines espèces dissoutes utilisées ne sont présentes qu'aux très faibles pH. Ces solutions électrolytiques sont donc des systèmes pâteux complexes, dont l'environnement physico-chimique est relativement extrême et en constante évolution, donc difficilement contrôlable. Il a donc été nécessaire pour ne se concentrer que sur les éléments essentiels au comportement globale (comportement pâteux, seuil de contrainte, module élastique) de recourir à un système modèle afin d'étudier ces suspensions. Ainsi nous nous sommes finalement intéressés à l'étude rhéologique de suspensions aqueuses de CB avec et sans billes de verre. Afin de moduler les interactions colloïdales entre particules de CB, nous avons ajouté dans les suspensions différentes concentrations d'un sel classique le  $\text{CaCl}_2$ .

Au cours de ces travaux, nous avons mis en évidence pour différentes formulations (fraction volumique, force ionique) un comportement en écoulement thixotrope standard des suspensions aqueuses de CB, contrairement au comportement rheopectique observé pour les dispersions de CB dans des huiles minérales. Ceci se traduit par une augmentation du seuil de contrainte et du module élastique avec le temps de repos, et une discontinuité du gradient de vitesse lors de la transition solide-liquide rappelant la bifurcation de viscosité observée lors de la transition liquide-solide des fluides à seuil thixotropes. Dans le régime solide en revanche, nous montrons que les suspensions aqueuses de CB développent des phénomènes de rigidification sous déformation (augmentation spectaculaire du module élastique pouvant être multiplié par 10). Nous nous sommes pour cela servis d'expériences de rhéométrie classique et de la rhéométrie locale sous IRM pour étudier et comprendre ces mécanismes, en adoptant des méthodes et des procédures originales pour l'étude des fluides à seuil et que nous avons testé sur des matériaux modèles.

Considérons l'étude du régime solide des fluides à seuil modèles, cela nous a conduit à mettre en place des expériences de superposition parallèle pour sonder le comportement viscoélastique du matériau pendant qu'il est soumis à une déformation permanente. Ainsi nous avons mis en évidence la présence d'un réseau de module élastique constant et persistant dans tout le régime solide sous déformation jusqu'au seuil de contrainte. Ensuite nous avons utilisé des expériences de fluage et de récupération

mais sur des temps courts pour apprécier les composantes élastiques et plastiques en négligeant les effets visqueux. Ceci nous a permis de montrer que la déformation plastique était égale à une déformation élastique additionnelle, suggérant ainsi un scénario dans lequel on aurait une participation de plus en plus d'éléments élastoplastiques à la déformation totale. Par ailleurs nous avons proposé un modèle générique à un seul paramètre  $\alpha$  permettant de décrire les évolutions quadratiques des déformations plastiques et élastiques additionnelles en fonction de la contrainte, ainsi que la déformation caractéristique avant l'écoulement pour tous les matériaux. Ce modèle semble en accord avec la plupart des modèles élastoplastiques pour les solides amorphes, qui prédisent une augmentation des événements élastoplastiques avec la déformation. Par ailleurs, bien que le paramètre  $\alpha$  n'est pas de signification physique précise, nous avons remarqué que pour tous ces matériaux de structures si différentes il varie sur une gamme restreinte (entre 0.5 et 1.2) suggérant *a priori* que les aspects essentiels du modèle ne repose pas sur la particularité de la physico-chimie et/ou des interactions propres à chaque système mais surtout sur leur propriété commune de systèmes coincés.

Ces expériences appliquées aux suspensions de CB ont donc permis d'observer le comportement singulier de rigidification sous déformation et d'en expliquer les mécanismes. Nous avons montré que l'augmentation relative du module élastique avec la déformation était une fonction linéaire croissante de la déformation. Nous avons donc suggéré que la rigidification sous déformation résulte d'effets essentiellement géométriques, comme des relatives rotations entre particules de CB induites par la déformation, et qui du fait de leur forme d'agrégat permettrait d'augmenter la surface de leur contact. Grâce à une histoire différente de déformation nous avons également montré que cette rigidification était partiellement réversible.

Dans le chapitre suivant, nous avons ajouté des billes de verre dans les suspensions de CB. On a alors observé que ces suspensions divergeaient pour des fractions volumiques relativement faibles (25 et 40%) contrairement aux dispersions de grains dans les fluides à seuil modèles, pour lesquels la divergence se produit plutôt autour de 50%. Les billes de verres non brownienne n'ayant aucune raison de percoler au moyen d'interactions courtes portées par exemple, nous avons suggéré comme un des ingrédients des légers phénomènes de déplétion le long des surfaces des grains. Ceci engendrerait une augmentation de la concentration volumique de CB dans le bulk et donc les contacts entre les particules de CB, qui sont déjà à des niveaux de concentration relativement proche de la saturation.

Nous avons jugé que les effets de la GA dans le comportement global de la suspension étaient négligeables en considérant dans un premier temps les comportements rapportés dans la littérature, puis en confirmant cela par une étude détaillée du comportement en solution de ces suspensions dans le chapitre 6. Nous avons montré que les solutions aqueuses de GA avaient un comportement essentiellement newtonien sur toute la gamme de concentration (de 3% à 30%), ne modifiant que faiblement la viscosité du fluide suspendant. Ce comportement singulier pour une macromolécule nous a aussi emmené à préciser le comportement en écoulement d'un autre polysaccharide au comportement général assez singulier. Nous avons ainsi montré que la gomme de xanthane présente de faibles seuils de contrainte dans son régime concentré et qu'elle s'écoule comme un fluide rhéopexique dans le régime concentré pour certains niveaux contrainte. En faisant varier les paramètres physico-chimiques (température et force ionique), nous avons indirectement montré que la rhéopexie été liée à la conformation des éléments de GX.

Ces travaux permettent d'ouvrir plusieurs perspectives de recherche, afin de répondre à certaines problématiques laissées en suspens. On peut mentionner pour les suspensions de CB l'impact de la rigidification sous déformation sur la conductivité électrique. Serait-ce un moyen en modulant les propriétés mécaniques d'également faire varier celles électriques ? Des mesures de conductivité couplées à la rhéométrie pourraient éventuellement éclaircir cela. En ce qui concerne le régime solide en général des fluides à seuil, nos observations et notre scénario sont issus essentiellement de mesures mécaniques. Nous ne visualisons donc pas la réponse du matériau à la déformation mécanique à l'échelle de sa microstructure. Ceci avait été envisagé au cours de cette thèse au moyen d'une collaboration avec l'université de Milan sur des émulsions transparentes, mais le contexte sanitaire a engendré différents retards et font que le projet est encore en cours à l'heure actuelle mais à l'état embryonnaire. L'impact des grains sur les suspensions de CB nécessite une étude plus approfondie en essayant de varier par exemple la concentration en CB afin de voir dans quelles mesures cela impacte cette divergence précoce. Enfin, en ce qui concerne les écoulement des suspensions aqueuses de GX, il serait peut être intéressant de regarder des écoulements en diffraction aux petits angles des rayons X (SAXS) pour voir comment éventuellement la conformation des éléments de GX évoluent.

Bien que dans le cadre général du projet ANR les suspensions de noir de carbone se sont avérées finalement plutôt inadaptés (colmatage des électrodes ; les particules de CB se comportent comme des impuretés et donc sont des sites préférentielles de nucléation du vanadium) ces travaux de thèse ont permis de montrer des résultats originaux sur le vieillissement des fluides à seuil avec la rigidification sous déformation, en confirmant au passage des résultats fondamentaux sur le rôle des contacts. De plus, l'étude expérimentale du comportement des fluides à seuil dans leur régime solide offre un cadre de base pour l'exploration future des solides amorphes.



# Annexe A

## Données complémentaires du chapitre 3

### A.1 Courbes de fluage et récupération des fluides à seuil modèles

Dans le chapitre 3 nous avons présenté les courbes contraintes en fonction des différentes déformations pour les fluides à seuils modèles (Figures 3.11 et 3.12). Ces courbes sont associées à des expériences de fluage et récupération qui ont été réalisées plusieurs fois pour valider les tendances générales et faire des moyennes sur les déformations. Ici nous présentons un jeu de ces courbes pour les différents matériaux (Figure A.1).

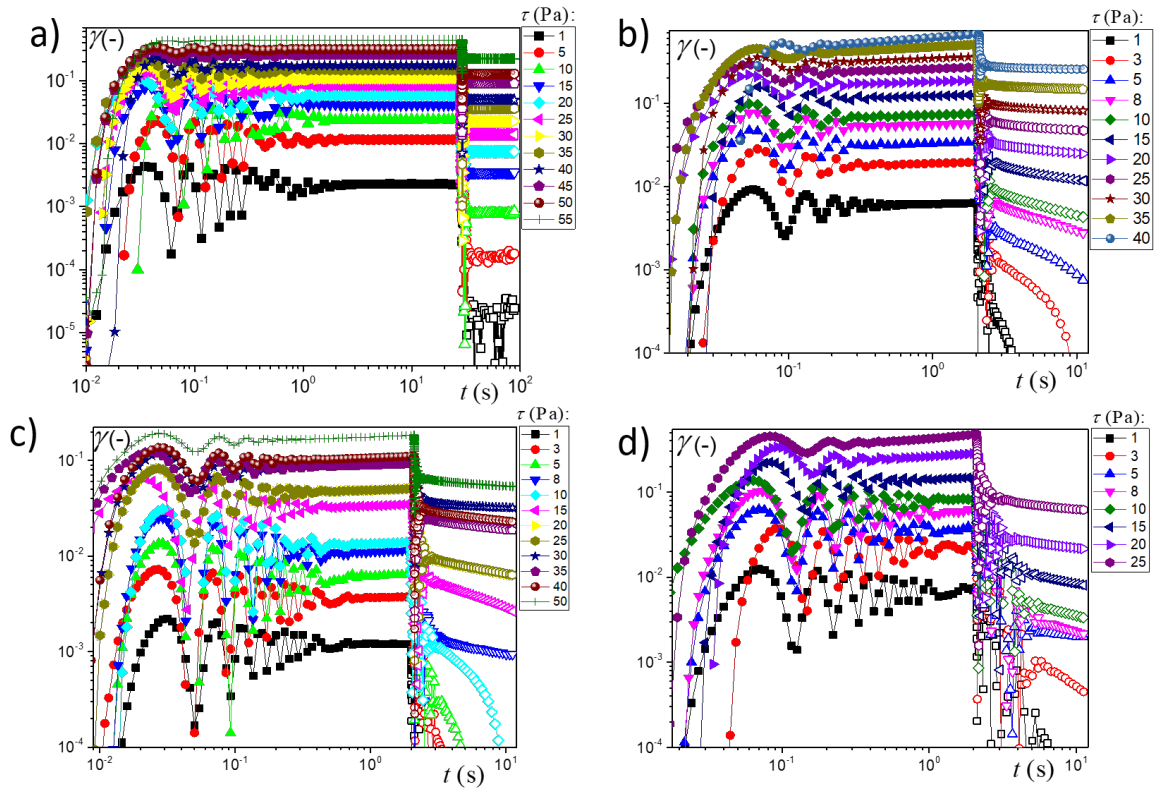


FIGURE A.1 – Courbes de fluage et récupération réalisées sur différents fluides à seuil. a) Émulsion. b) Carbopol. c) Bentonite. d) Laponite.



## Annexe B

### Données complémentaires du chapitre 4

#### B.1 Expériences de superposition sur le CB : géométrie Couette VS Plan-plan

Nous avons vérifié que le phénomène de restructuration sous déformation était indépendant de la géométrie de mesure. Nous avons donc réalisé des tests sur une géométrie à plans parallèles et en Couette toutes deux striées (Figure B.1). Le seuil mesuré en

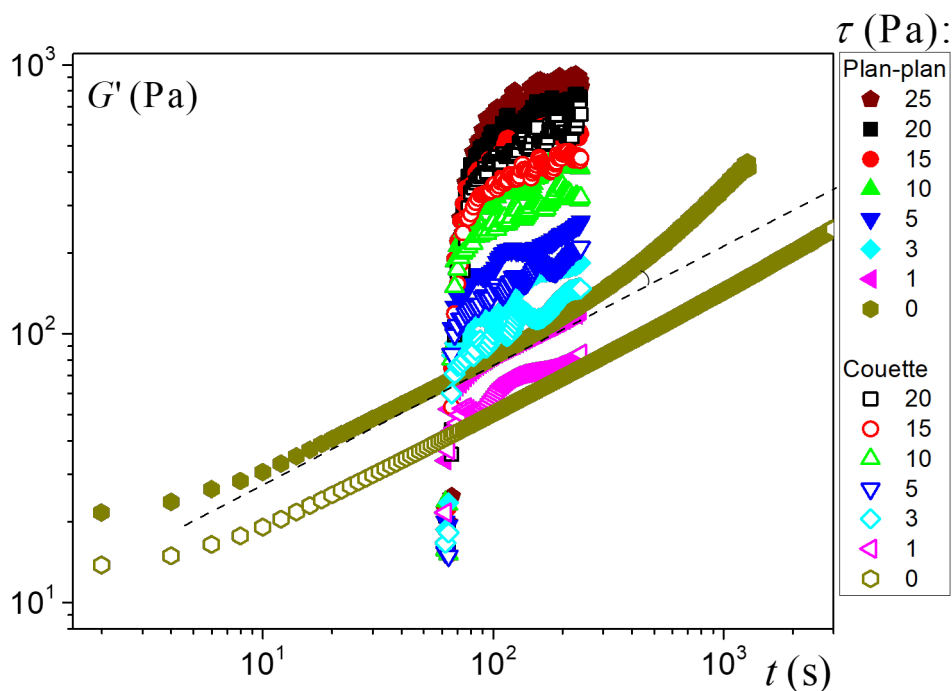


FIGURE B.1 – Expériences de superposition sur une suspension de CB ( $\phi = 8\%$  et  $I = 88$  mM), réalisées en géométrie couette (symbole ouverts) et en plans parallèles (symboles pleins). Les lignes en pointillés sont un guide visuel pour apprécier le changement de pente du au séchage pendant de longues expériences au repos de CB en plan-plan.

plan-plan est légèrement plus élevé  $\approx 30$  Pa contre 25 Pa en Couette. De même les valeurs de modules élastiques mesurées en plans parallèles sont légèrement plus élevées (+5 Pa environ) que les valeurs de modules élastiques mesurées en géométrie Couette. Ces différences sont peu significatives et peuvent être incluses dans l'incertitude de

mesure des expériences.

En revanche la mesure de  $G'$  pendant un vrai repos ( $\tau = 0$ ) avec le plan-plan est assez intrigante, puisqu'on observe un changement de pente de  $G'$  entre 200 et 300 s sans que quoique ce soit n'ait été fait. Ce comportement a été observé plus d'une fois lors d'expériences de mesure de  $G'$  relativement longues ( $\approx 300$  et  $500$  s) et pendant un vrai repos ( $\tau = 0$ ) en plan-plan, tandis que cela n'est jamais le cas en géométrie Couette. En fait ce changement de pente en plan-plan est lié au phénomène de séchage très important au bord de la géométrie pour le CB, le matériau durcit et donc le couple exercé augmente.

## B.2 Courbes d'écoulements stationnaires pour différentes fractions volumiques de CB et temps de repos

Nous avons tracé à partir des expériences de fluage des figures 4.2b et 4.3 les courbes d'écoulement en stationnaire dans le régime liquide associée (figure B.2). Sur les mêmes

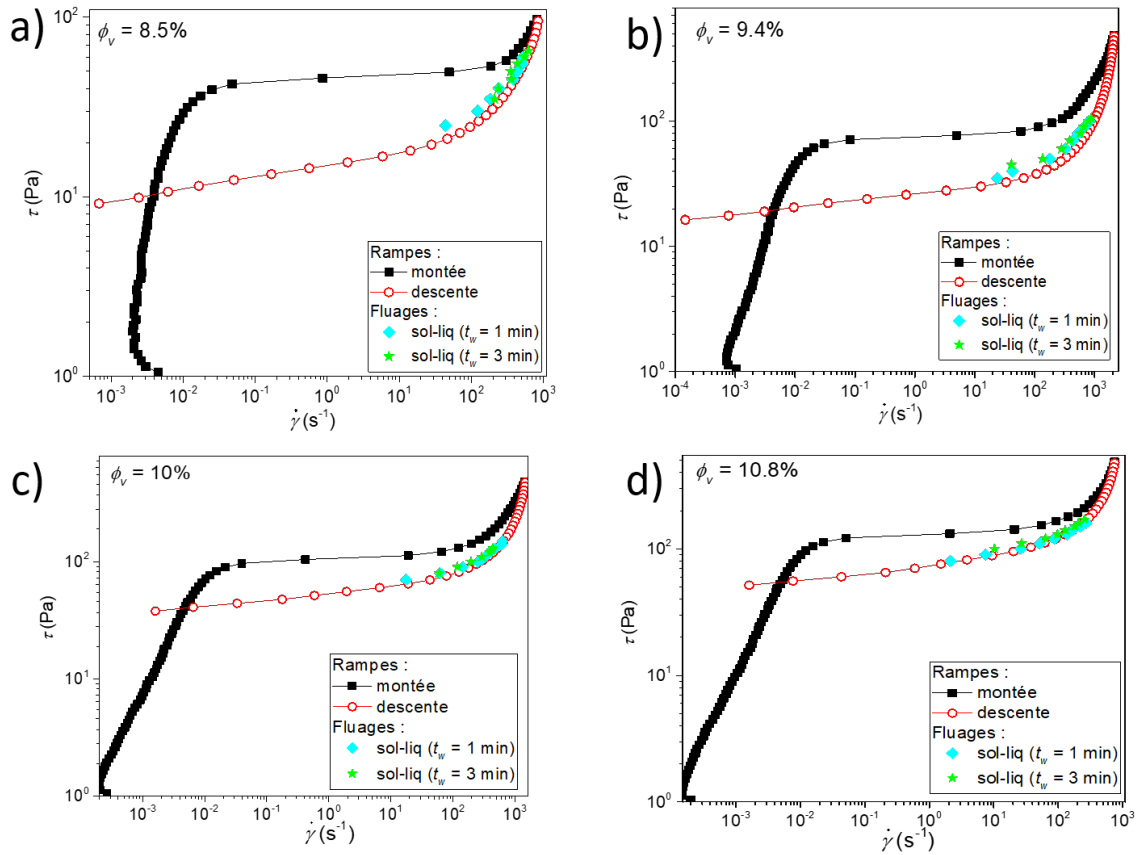


FIGURE B.2 – Courbes d'écoulement associées aux rampes en contraintes et aux expériences de fluage (pour deux temps de repos  $t_w = 1$  et  $3$  min) de suspensions de CB pour  $I = 88$  mM et différentes fractions volumiques : a)  $\phi = 8.5\%$ , b)  $\phi = 9.4\%$ , c)  $\phi = 10\%$  et d)  $\phi = 10.8\%$ .

graphes on a rajouté les courbes des rampes logarithmiques en contrainte (croissante et décroissante). On peut y voir en particulier que la courbe d'écoulement associée à la rampe décroissante est quasiment toujours très similaire aux courbes d'écoulement stationnaires comme expliqué dans le chapitre 4.



### B.3 Balayage en déformation pour des suspensions de CB à différentes fractions volumiques

Nous avons réalisé des tests de balayage croissant de déformation sur des suspensions aqueuses de CB pour différentes fractions volumiques et pour une force ionique donnée ( $I = 88$  mM). La « bosse » correspondant à la rigidification sous déformation

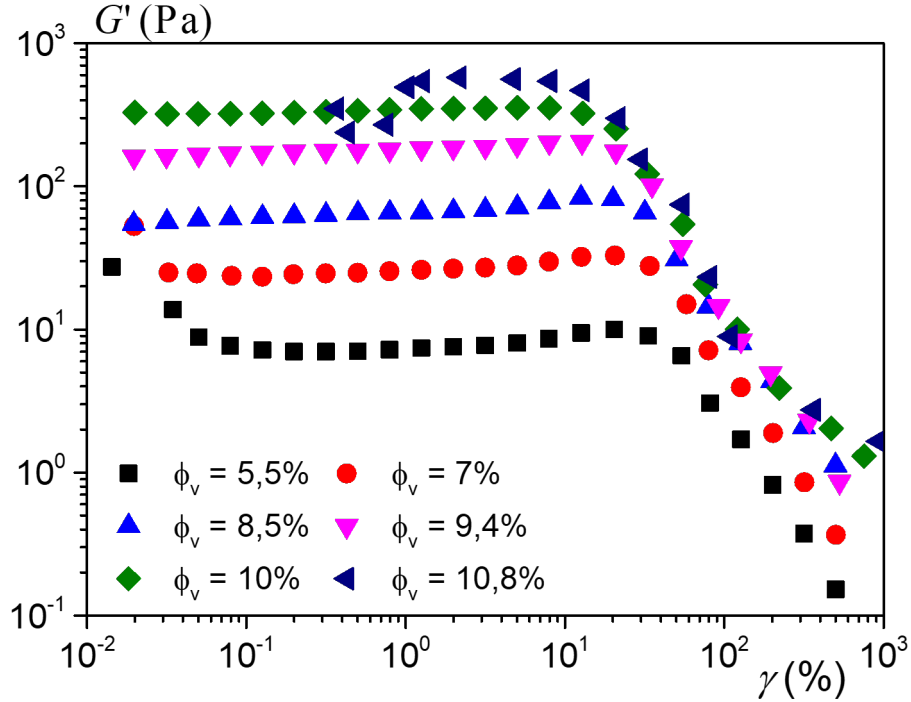


FIGURE B.3 – Balayage croissant de déformation sur des suspensions aqueuses de CB pour différentes fraction volumique en CB et une force ionique donnée ( $I = 88$  mM).

est moins visible pour les fractions volumiques plus élevées et laisseraient croire à un comportement standard des suspensions de CB. Or les tests de superposition pour les mêmes suspensions permettent de détecter sans équivoque le comportement de rigidification sous déformation. Les tests de balayage en déformation *a priori* ne sont donc pas suffisants pour caractériser pleinement le phénomène de rigidification sous déformation.

### B.4 Courbes fluage et récupération sur une suspension de CB

Nous avons réalisé des tests de fluage et récupération sur une suspensions de CB dont les différentes déformations (plastiques, élastique et totale) ont été tracées en fonction des contraintes dans le chapitre 4. Le lecteur trouvera donc ici les courbes associées aux différents niveaux de contrainte (Figure B.4). Les tests de fluage ont une durée variable (entre 4 s et 1 s) afin que la déformation totale soit au plus près des oscillations élasto-inertielles pour négliger les éventuelles effets visqueux. En effet, nous avons remarqué que le fluage dans la courbe de déformation arrivait très tôt lorsque le niveau de contrainte est élevé. Pour des contrainte proches du seuil, on a donc pris 1 s par exemple (limite de l'appareil). Aux très faibles contraintes on a pris 4 s et pour les contraintes intermédiaires entre 2 s et 3 s.

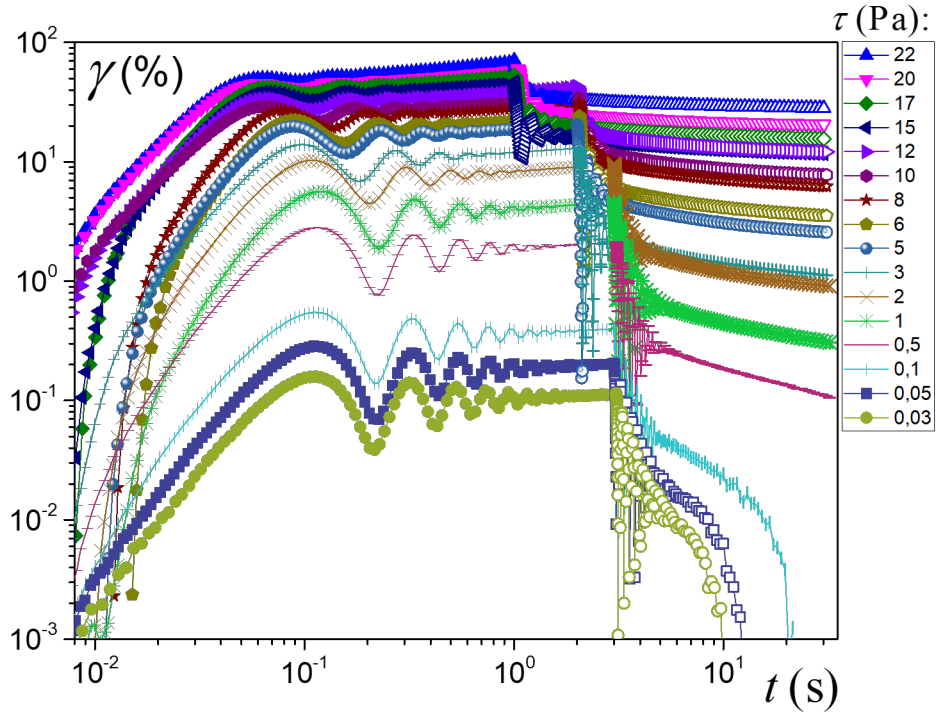


FIGURE B.4 – Tests de fluage (symboles pleins) et récupération (symboles vides) d’une suspension de CB ( $\phi = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM), réalisé dans le régime solide ( $\tau < \tau_c$ ) après un temps de repos  $t_w = 60$  s.

## B.5 Expériences de superposition pour des suspensions de CB à différentes fractions volumiques

Nous présentons ici les courbes associées aux expériences de superposition réalisées sur des suspensions de CB à force ionique donnée ( $I = 88$  mM) et en faisant varier la fraction volumique (Figures B.5 et B.6).

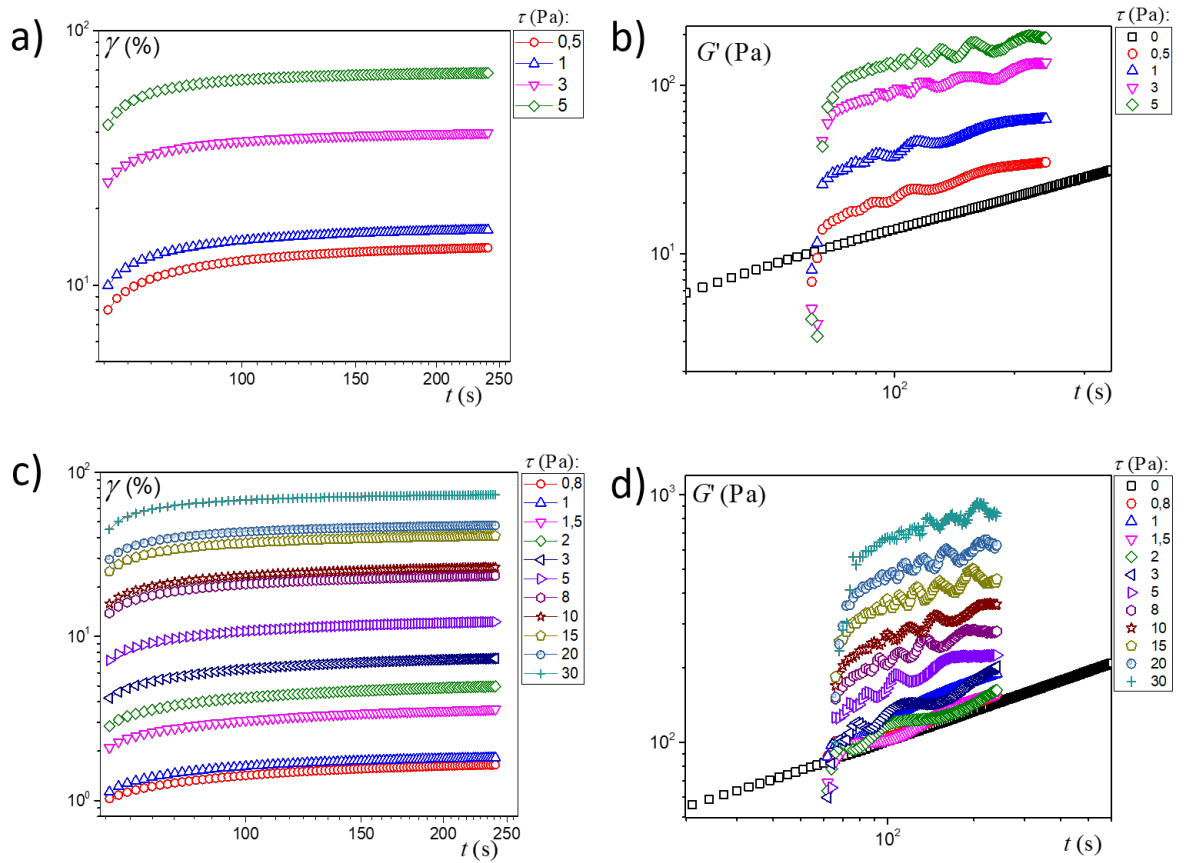


FIGURE B.5 – Courbes de déformation en fonction du temps associées aux expériences de fluage à différents niveaux de contrainte d'une suspension aqueuse de CB pour différentes fraction volumiques : a)  $\phi_v = 7\%$  et c)  $\phi_v = 9.4\%$ . Modules élastiques en fonction du temps mesurés pendant les tests de fluage a) et b) au moyen de la superposition d'une contrainte oscillante de faible amplitude : b)  $\phi_v = 7\%$  et d)  $\phi_v = 9.4\%$ .

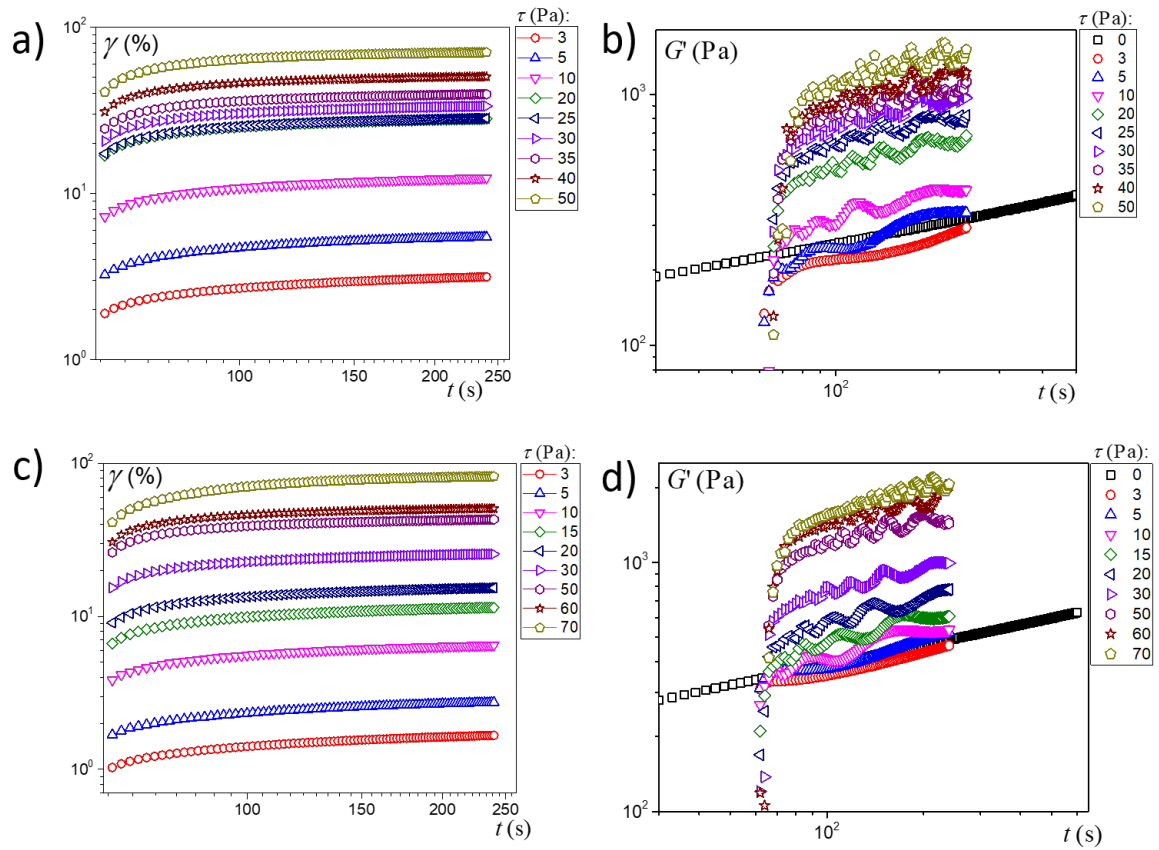


FIGURE B.6 – Courbes de déformation en fonction du temps associées aux expériences de fluage à différents niveaux de contrainte d'une suspension aqueuse de CB pour différentes fraction volumiques : a)  $\phi_v = 10\%$  et c)  $\phi_v = 10.8\%$ . Modules élastiques en fonction du temps mesurés pendant les tests de fluage a) et b) au moyen de la superposition d'une contrainte oscillante de faible amplitude : b)  $\phi_v = 10\%$  et d)  $\phi_v = 10.8\%$ .

## B.6 Test de balayage en fréquence sur une suspension de CB

Nous avons réalisé un balayage en fréquence croissant pour une suspension de CB ( $\phi = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM) après un temps de repos  $t_w = 60$  s, entre 0.01 et 25 Hz pendant  $\approx 600$  s pour 36 points ( $\approx 19$  s par points) (Figure B.7).

Le module élastique  $G'$  est supérieur au module visqueux  $G''$  sur quasiment toute la gamme de fréquence comprise entre 0.01 et 8 Hz, donc on a bien un comportement solide de la suspension au repos. De plus on voit que sur la même gamme de fréquence le  $G'$  et le  $G''$  sont quasiment constants, ils ne semblent pas dépendre de la fréquence. Pour  $G'$  bien que l'on discerne une légère évolution celle-ci est essentiellement liée au vieillissement du matériau (cf. chapitre 4) pendant la durée de la rampe assez longue ( $\approx 600$  s). Pour la gamme de fréquence au dessus de 10 Hz on assiste à une augmentation abrupte des deux modules qui est due à des problèmes de mesure du rhéomètre associés à l'inertie de la géométrie.

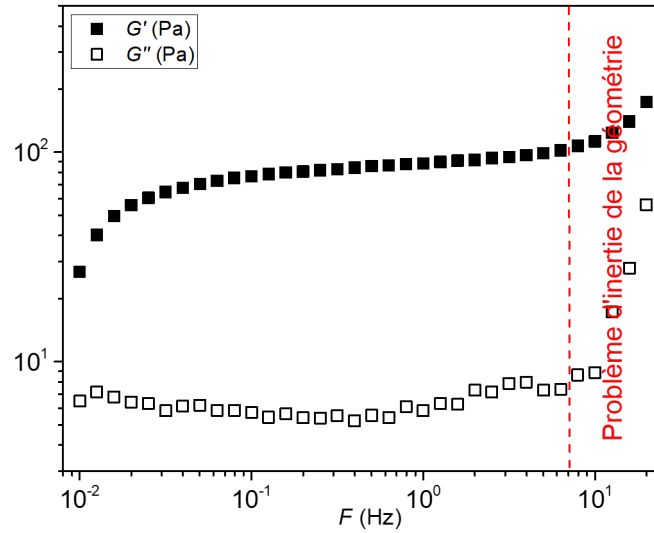


FIGURE B.7 – Balayage en fréquence croissant sur une suspension de CB ( $\phi = 8.5\%$  et  $I = 88$  mM), après un temps de repos  $t_w = 60$  s à une vitesse de  $\approx 19$  s par points.



# Annexe C

## Données complémentaires du chapitre 5

### C.1 Structuration sous déformation des suspensions de KB600

On a fait subir à une suspension de KB600 différentes histoires en déformation en appliquant différents niveaux de contrainte tant dans le régime liquide que dans le régime solide (Figure C.1a).

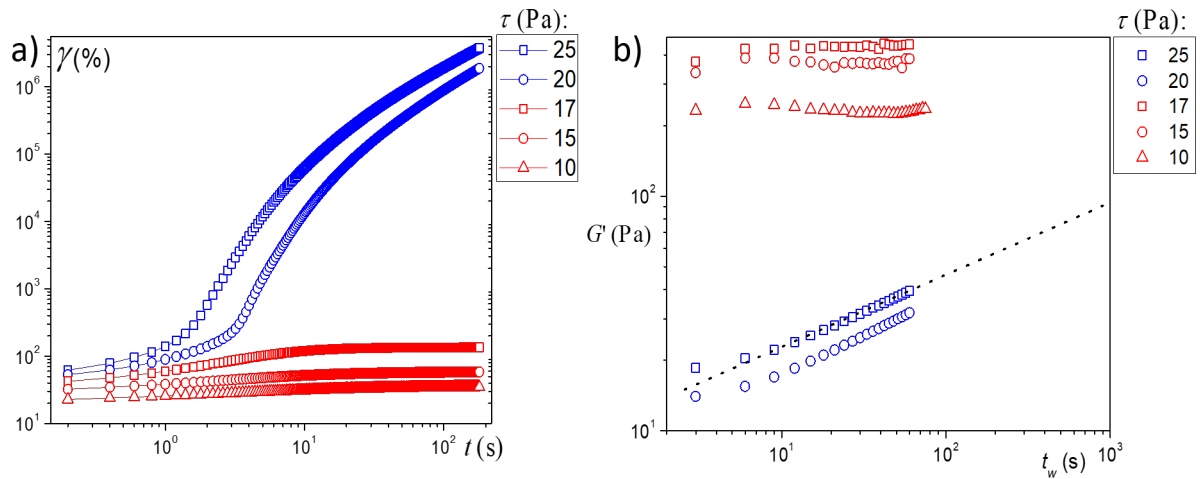


FIGURE C.1 – Suspension de KB600 : a) Tests de fluage après un temps de repos de 60 s et b) mesure du module élastique tout de suite après les tests de fluage (après différentes histoire de contrainte donc de déformation). La ligne en pointillée, est une estimation de l'évolution et des valeurs de  $G'$  aux temps longs.

Lorsque la contrainte est dans le régime liquide (en bleu sur la figure C.1a), cela est équivalent à un précisaillement la structure est brisée, une mesure de module élastique tout de suite après montre une restructuration progressive depuis des faibles valeurs de  $G'$  (en bleu sur la C.1b). En revanche, lorsque la contrainte appliquée est dans le régime solide la structure n'est pas brisée mais déformée de manière finie (en rouge sur la figure C.1a), dans le cas du KB600 si à l'issue de cette déformation finie on mesure le  $G'$  on constate une augmentation significative qui est d'autant plus importante que la contrainte (ou la déformation) est importante et que l'on se rapproche du seuil de contrainte (en rouge sur la figure C.1b). Le KB600, comme le VXC72 R, se structure sous déformation. Par ailleurs on montre que cette augmentation du  $G'$  est spectaculaire,

car après un précisaillement il faudrait attendre des temps très longs (voir ligne en pointillé estimant les valeurs de  $G'$  au temps longs après un précisaillement) pour espérer atteindre les niveaux de valeur de  $G'$  induit par les déformations dans le régime solide.

## C.2 Rampes en contraintes sur suspension de CB avec et sans billes

On illustre sur la figure C.2, des mesures de courbes d'écoulements lors de rampes en contrainte sur la suspension de VXC72 R sans billes et avec billes de verre pour différentes fraction volumiques. Pour chaque graphe les deux courbes sont réalisées simultanément à l'aide des deux rhéomètres.

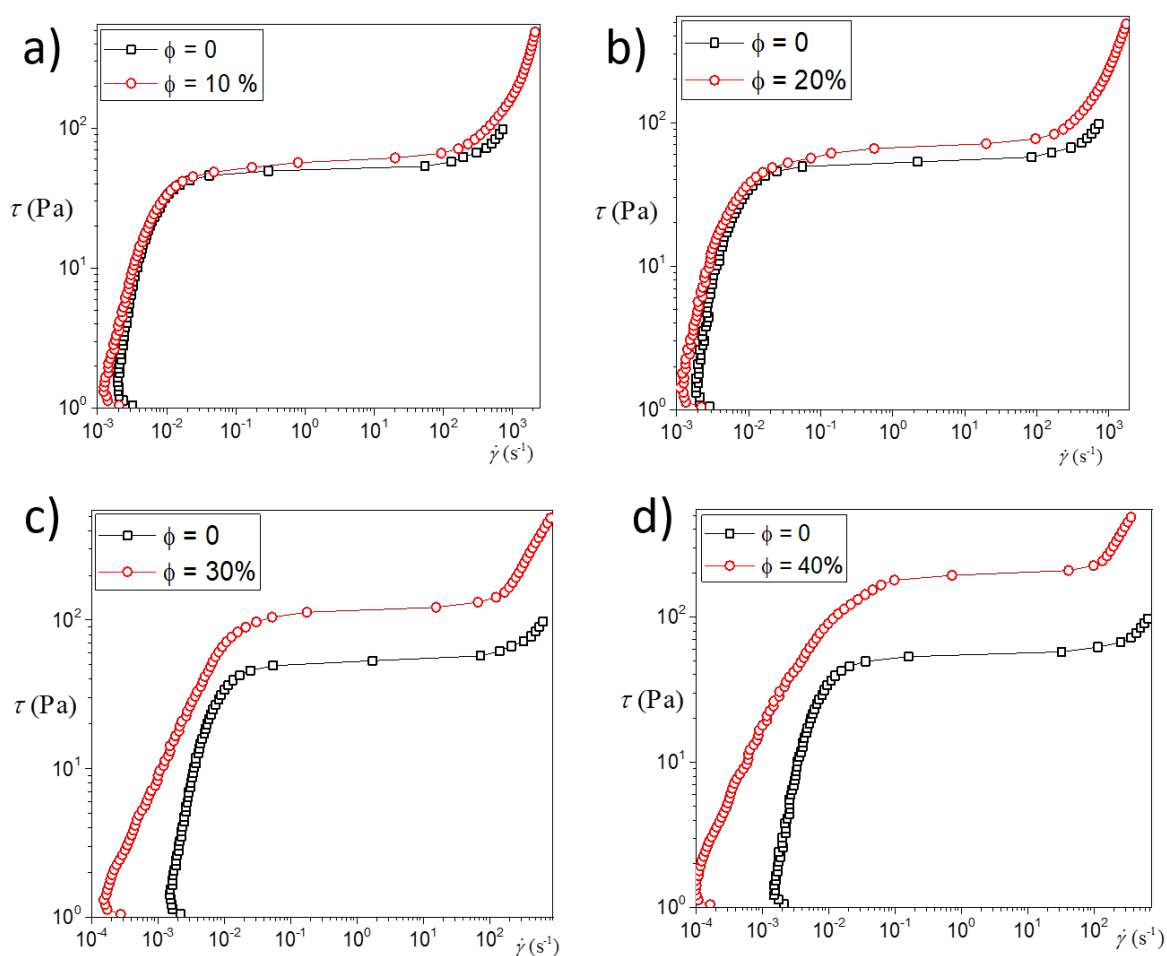


FIGURE C.2 – Suspension de VXC72 R : rampes logarithmiques de contraintes pour différentes fractions volumiques en billes et du fluide interstitiel sans billes : a) 0 et 10%, b) 0 et 20% c) 0 et 30%, et d) 0 et 40%.



### C.3 Mesures de modules élastiques adimensionnés dans une suspension de CB

On présente sur la figure C.3 des mesures de modules élastiques adimensionnés  $G'(\phi)/G'(0)$  pour des billes de verre 150-200  $\mu\text{m}$  dans une suspension de vulcan VXC72 R. On peut remarquer que le module élastique semble diminuer pendant la mesure, il est donc probable que l'on est des effets de sédimentation pendant ces mesures.

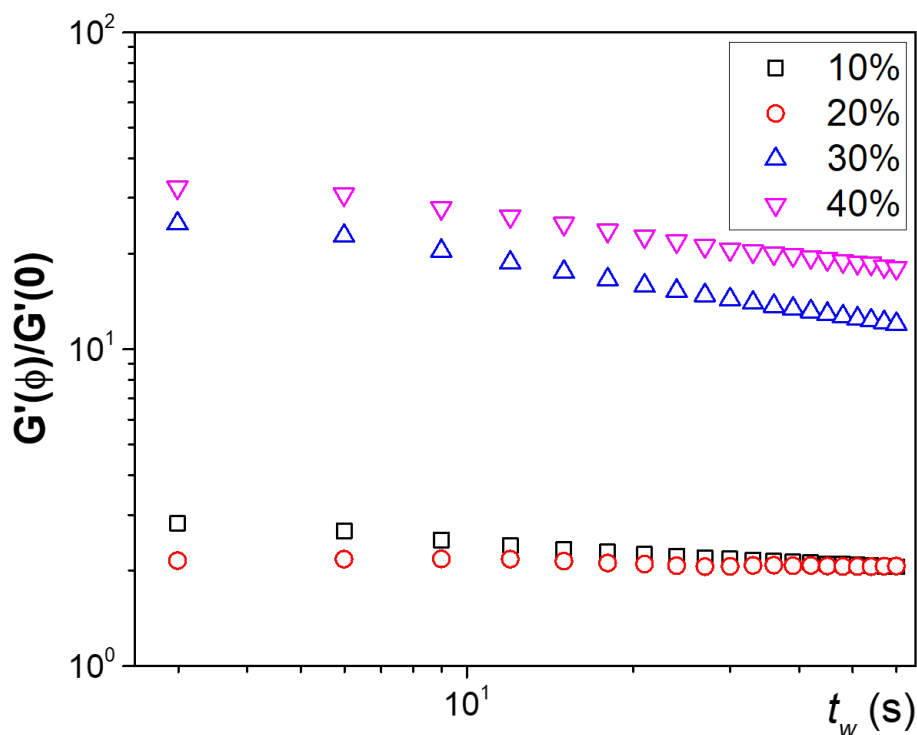


FIGURE C.3 – Module élastique réduit des suspensions de VXC72R + billes de verre(150-200  $\mu\text{m}$ ).



## Annexe D

### Données complémentaires du chapitre 6

#### D.1 Indépendance des propriétés d'écoulement de la GX pour des grandes concentrations en sel.

Sur la figure D.1 on montre que pour  $[\text{CaCl}_2] \geq 15 \text{ mM}$ , les courbes d'écoulement des suspensions aqueuses de GX ne sont plus sensibles à la concentration en sel. Le potentiel zeta a probablement atteint la saturation (cf. chapitre 2, et les suspensions convergent vers un état identique qui ne dépend plus du sel de la même manière que les suspensions CB au chapitre 4.

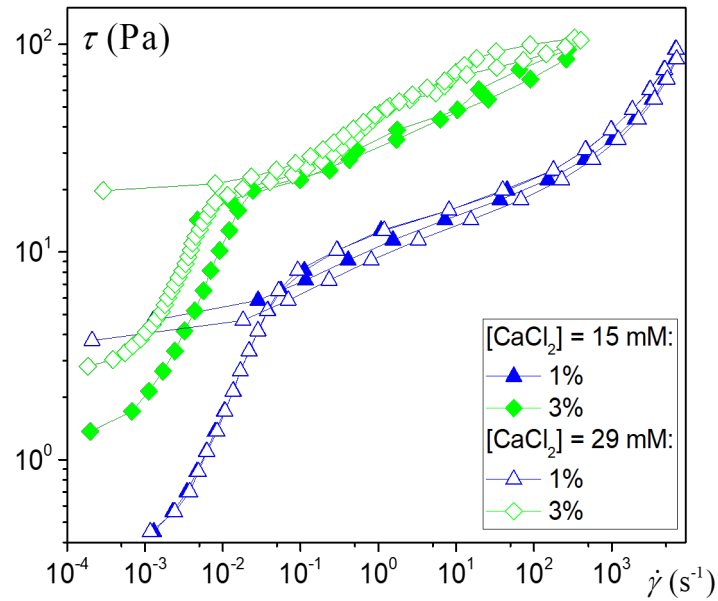


FIGURE D.1 – Rampes en contraintes des suspensions aqueuses de GX pour les concentrations massiques  $\phi_m = 1$  et  $3\%$  et en sel  $[\text{CaCl}_2] = 15$  et  $29 \text{ mM}$ , à une température de  $25^\circ\text{C}$  réalisées avec une géométrie cône-plan. Les rampes croissantes sont représentées avec des symboles pleins tandis que les décroissantes avec des symboles vides.

## D.2 Impact de l'histoire en température sur des propriétés d'écoulement de la GX pour $\phi_m = 4\%$

L'impact de l'histoire en température sur les courbes d'écoulement d'une suspension aqueuse de GX de concentration massique  $\phi_m = 4\%$  est présenté sur la figure D.2. On a le cycle suivant :  $25^\circ\text{C} + \text{test} \rightarrow 50^\circ\text{C} + \text{test} \rightarrow 70^\circ\text{C} + \text{test} \rightarrow 25^\circ\text{C} + \text{test}$ .

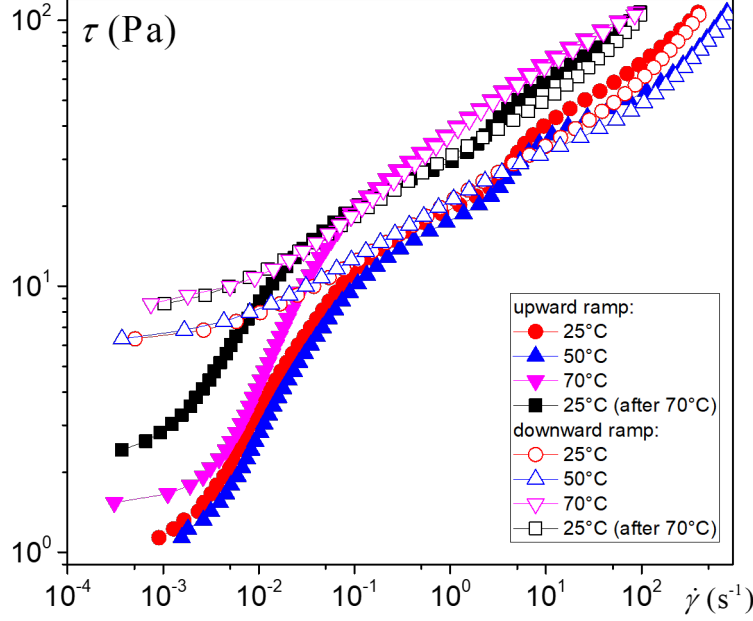


FIGURE D.2 – Rampes en contraintes pour différentes histoires en température réalisées avec une géométrie Couette et pour la concentration  $\phi_m = 4\%$ .

## D.3 Disparition de la rhéopexie d'une suspension de GX $\phi_m = 4\%$ avec la température

L'augmentation de la température jusqu'à  $T_c = 70^\circ\text{C}$  pour une suspension aqueuse de GX de concentration massique  $\phi_m = 4\%$  fait disparaître le comportement rhéopexique (Figure D.3b) observé au température plus basse (Figure D.3a) .

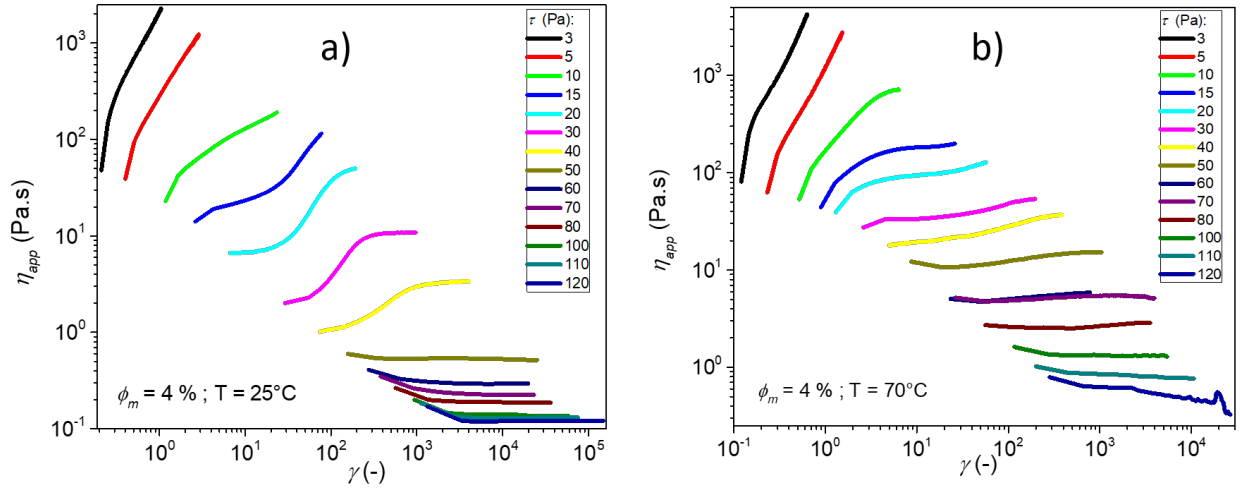


FIGURE D.3 – Tests de fluage (viscosité apparente en fonction de la déformation pour différentes valeurs de contraintes) des suspensions aqueuses de GX à  $\phi_m = 4\%$  et pour les températures a)  $50^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  et b)  $70^\circ\text{C}$ .

## Résumé

Dans les batteries à flux de circulation REDOX, des électrolytes liquides sont généralement utilisées pour réaliser les opérations de conversion d'énergie chimique en énergie électrique et vice versa en vue du stockage de l'énergie. Les capacités de stockage de ce type de batterie dépendent cependant de la concentration en élément REDOX, elle-même tributaire de la solubilité des éléments, qui est généralement faible. Notre travail s'inscrit dans le contexte du projet ANR V-S-L qui a pour but d'améliorer les capacités de stockage des batteries à flux REDOX de vanadium en utilisant des électrolytes liquides chargés de cristaux solides de sel vanadium. De plus, afin de rendre l'électrolyte plus conducteur des nanoparticules de noir de carbone très conductrices sont rajoutées. Dans ces conditions, l'électrolyte n'est plus une solution diluée s'écoulant aisément comme un fluide simple mais un fluide à seuil dont le comportement est dicté essentiellement par les interactions colloïdales entre particules de noir de carbone. Notre objectif est donc de comprendre et décrire le comportement rhéologique des suspensions aqueuses de noir de carbone chargées en cristaux de vanadium, remplacés dans notre étude par des billes de verre. Nous avons d'abord étudié les suspensions de noir carbone seules. Des expériences de rhéométrie classique et les expériences de rhéométrie locale sous IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) nous ont permis de caractériser précisément le régime liquide et la transition solide-liquide de ces suspensions. L'étude de leur régime solide nous a montré la nécessité d'approfondir les propriétés des fluides à seuil en général dans leur régime solide. Pour cela, nous avons mis en place des méthodes et des procédures originales (superpositions d'oscillation à des fluages, fluages puis récupérations), que nous avons appliquées dans un premier temps à plusieurs fluides à seuil modèles. Nous avons ainsi observé un comportement élastoplastique générique dans le régime solide pour lequel nous avons proposé un modèle à un seul paramètre permettant de décrire les déformations en fonction de la contrainte. Nous avons ensuite appliqué aux suspensions de noir de carbone les mêmes procédures qui ont fait apparaître un comportement singulier de rigidification sous déformation dans leur régime solide. Finalement l'étude du mélange de billes de verre dans la suspension de noir de carbone, a permis d'observer une divergence assez précoces du seuil de contrainte et du module élastique avec la concentration en billes contrairement aux dispersions de grains dans les fluides à seuil modèles. Au passage nous avons précisé le comportement en écoulement de deux polysaccharides au comportement rhéologique singulier pour des macromolécules : la gomme arabique utilisée pour disperser le noir de carbone hydrophobe dans de l'eau et la gomme de xanthane.

**Mots-clés :** Rhéologie, fluides à seuil, colloïdes, imagerie par résonance magnétique, régime solide, élastoplasticité.

## Abstract

In REDOX flow batteries, liquid electrolytes are used to convert chemical energy into electrical energy and vice versa for energy storage. However, the storage capacities of this type of battery depend on the concentration of the REDOX elements, in turn influenced by the elements solubility, which is generally low. Our work is part of the ANR V-S-L project, which aims to improve the storage capacities of vanadium REDOX flow batteries using liquid electrolytes charged with solid vanadium salt. In addition, in order to achieve a more conductive electrolyte, highly conductive carbon black nanoparticles are added. Under these conditions, the electrolyte is no longer a dilute solution flowing easily as a simple fluid but a yield stress fluid whose behavior is essentially driven by the colloidal interactions between carbon black particles. Our objective is therefore to understand and describe the rheological behavior of aqueous carbon black suspensions loaded with vanadium salt, replaced in our study by glass beads. We first studied the carbon black suspensions alone. Standard rheometry experiments and local rheometry experiments under MRI (Magnetic Resonance Imaging) allowed us to precisely characterize the liquid regime and the solid-liquid transition of these suspensions. The study of their solid regime showed us the need to further the properties of yield stress fluids in general in their solid regime. For this, we have put in place original methods and procedures (superimpositions of oscillation on creeps, creeps then recoveries) which we first applied to several model yield stress fluids. Thus, we observed a generic elastoplastic behavior in the solid regime for which we proposed a single parameter model making it possible to describe the strains as a function of the stress. We then applied to carbon black suspensions the same procedures, which revealed a singular behavior of stiffening under deformation in their solid regime. Finally, the study of the glass beads mixture in the carbon black suspension, permitted to observe rather an early divergence in the yield stress and the elastic modulus with glass bead concentration, unlike the grain dispersions in the model yield stress fluids. By the way, we specified the flow behavior of two polysaccharides with unique rheological behavior for macromolecules : gum Arabic used to disperse hydrophobic carbon black in water and xanthan gum.

**Key words :** Rheology, yield stress fluids, colloids, magnetic resonance imaging, solid regime, elastoplasticity.